

**ADSORPTIONSWECHSELWIRKUNGEN
AN SiO_2 -OBERFLÄCHEN –
GRAVIMETRISCHE UND SPEKTROSKOPISCHE
UNTERSUCHUNGEN**

Walter Stählin

1976

ADSORPTIONSWECHSELWIRKUNGEN AN SiO_2 -OBERFLÄCHEN -
GRAVIMETRISCHE UND SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München



vorgelegt von
Walter Stählin

München 1976

1.Berichterstatter: Prof.Dr. H.Knözinger

2.Berichterstatter: Prof.Dr. H.-P.Boehm

Tag der mündlichen Prüfung: 21.Dezember 1976



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1973 bis Oktober 1976 am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München angefertigt.

Zu großem Dank bin ich Herrn Professor Dr.H.Knözinger verpflichtet, der mich bei der Anfertigung dieser Arbeit mit wertvollen Anregungen unterstützte.

Dem Verband der Chemischen Industrie danke ich für die Gewährung eines Chemiefonds-Stipendiums.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Liste der verwendeten Symbole	2
3.	Experimentelle Grundlagen	5
3.1.	Gravimetrische Adsorptionsmessungen	5
3.1.1.	Apparatur	5
3.1.2.	Eichung und Korrekturen	5
3.1.3.	Meßmethode	6
3.1.4.	Meßfehler	6
3.2.	IR-spektroskopische Messungen im Grundschwingungsbereich	7
3.2.1.	Apparatur	7
3.2.2.	Meßmethode	7
3.3.	IR-spektroskopische Messungen im Oberschwingungsbereich	11
3.3.1.	Apparatur	11
3.3.2.	Meßmethode	13
3.4.	Dielektrische Verlustmessungen	14
3.4.1.	Apparatur	14
3.4.2.	Meßmethode	17
3.4.3.	Meßfehler	18
3.5.	Substanzen	18
3.5.1.	Adsorbens	18
3.5.2.	Adsorptive	19
4.	Oberflächenmodell von Siliziumdioxid	19
5.	Thermodynamik der Adsorption an Siliziumdioxid	23
5.1.	Theoretische Grundlagen	23
5.2.	Gravimetrische Adsorptionsisothermen an Siliziumdioxid	28
5.3.	Isostere Adsorptionswärmen an Siliziumdioxid	42
5.4.	Adsorptionsentropien an Siliziumdioxid	49

6.	Infrarotspektroskopische Untersuchungen im Grundswingungsbereich	62
6.1.	Auswertung der Spektren	62
6.1.1.	Fehlerabschätzung	63
6.2.	Siliziumdioxidoberfläche nach der Vorbehandlung	64
6.3.	Flüssigkeitsspektren	68
6.4.	Adsorptionsspektren	73
6.4.1.	Tertiär Butanol/SiO ₂	73
6.4.2.	2.2.4.-Trimethylpentan-3-ol/SiO ₂	78
6.4.3.	Diisopropyläther/SiO ₂	80
6.5.	Quantitative Auswertung der Spektren	84
7.	Infrarotspektroskopische Untersuchungen im Oberswingungsbereich	94
7.1.	Flüssigkeitsspektren	94
7.2.	Siliziumdioxidoberfläche nach der Vorbehandlung	103
7.3.	Adsorptionsspektren	103
7.3.1.	Tertiär Butanol/SiO ₂	103
7.3.2.	2.2.4.-Trimethylpentan-3-ol/SiO ₂	106
7.3.3.	Diisopropyläther/SiO ₂	106
7.3.4.	Anharmonizitäten und Verschiebungen der Silanolbanden	109
7.4.	Adsorptionsspektren bei erhöhter Adsorptionstemperatur	111
8.	Dielektrische Verlustmessungen	112
8.1.	Theoretische Grundlagen	112
8.2.	Adsorptionsmessungen	116
8.2.1.	Tertiär Butanol/SiO ₂	116
8.2.2.	2.2.4.-Trimethylpentan-3-ol/SiO ₂	119
8.3.	Zusammenfassung der dielektrischen Meßergebnisse	121
9.	Diskussion der Meßergebnisse	122
9.1.	Zusammenfassung der Meßergebnisse	122

9.2.	Modell für die Adsorption von Alkoholen und Äthern an Siliziumdioxid durch H-Brückenbindung	125
9.2.1.	Diskussion der Meßergebnisse mit dem Modell der H-Brückenadsorption	127
9.3.	Modell für die Adsorption von Alkoholen und Äthern an "aprotonischen" Zentren der Siliziumdioxidoberfläche	131
9.4.	Diskussion der Meßergebnisse mit dem erweiterten Adsorptionsmodell	136
9.4.1.	Gravimetrische Adsorptionsmessungen	136
9.4.2.	IR-spektroskopische Untersuchungen im Grundswingungsbereich	141
9.4.3.	IR-spektroskopische Untersuchungen im Oberswingungsbereich	147
9.4.4.	Ergebnisse der dielektrischen Verlustmessungen	148
10.	Ergänzende Messungen	149
10.1.	Gravimetrische Adsorptionsmessungen	149
10.2.	IR-spektroskopische Untersuchungen im Grundswingungsbereich	155
11.	Schlußfolgerung	159
12.	Zusammenfassung	160
	Literaturverzeichnis	164

1. Einleitung

Teilweise hydroxylierte Oxidoberflächen besitzen sowohl H-Brückendonator-, als auch H-Brückenakzeptoreigenschaften. Bei der Adsorption von Alkoholen wird diejenige Funktion überwiegen, deren relative Stärke gegenüber der alkoholischen Hydroxylgruppe überwiegt. Die Siliziumdioxidoberfläche übernimmt gegenüber Alkoholen größtenteils die Donatorfunktion. Es liegen bereits einige Untersuchungen über das System Alkohol/ SiO_2 vor. Darnach bilden die Silanolgruppen der SiO_2 -Oberfläche als H-Brückendonatoren Ankerstellen, an denen sich kooperativ Cluster verschiedener Größe ausbilden, ohne daß alle Silanolgruppen an der Adsorption beteiligt sind (1,2).

Im IR-Grundschriftungsbereich sind die charakteristischen breiten und stark verschobenen Banden OH-Valenzschwingungen von Molekülen zuzuordnen, die in polymeren Clustern assoziiert sind. Die entsprechenden Banden von OH-Schwingungen in Einzelbrücken und oligomeren Strukturen geben zu geringeren Frequenzverschiebungen und zu schärferen Banden Anlaß (3). Da sich diese Banden stark überlappen, ist eine detaillierte Analyse der komplizierten Bandensysteme sehr schwierig und ungenau. Zur Umgehung dieser Schwierigkeiten kann man Alkohole adsorbieren, die nicht zu polymeren Clustergebilden assoziieren können, z.B. sterisch gehinderte sekundäre und tertiäre aliphatische Alkohole. Gänzlich ausgeschlossen ist die Bildung von Clustern an der Oberfläche bei der Adsorption von Äthermolekülen. Solche Adsorptive können nur H-Brücken direkt zur Oberfläche ausbilden ohne die Möglichkeit zu weiterer Assoziation.

Neben der Adsorption über H-Brückenbindungen an die SiO_2 -Oberfläche schlagen verschiedene Autoren (4 - 21) die Adsorption über koordinative Bindungen an aprotonischen Zentren vor, die von dem Siliziumatom in Oberflächensiloxanbrücken gebildet werden.

Durch Variation der OH-Gruppendichte, bzw. der Siloxanbrückendichte der Oberfläche kann die Verteilung der verschiedenen Adsorptionsformen verändert werden.

Um zu einem tieferen Verständnis der verschiedenen Adsorptionsstrukturen zu gelangen, wird das System Alkohol/SiO₂, bzw. Äther/SiO₂ mit verschiedenen Meßmethoden untersucht.

Gravimetrische Messung von Adsorptionsisothermen und daraus berechnete Adsorptionswärmen sollen Aussagen über die Energetik der Adsorption liefern.

IR-spektroskopische Untersuchungen im Grund- und Oberschwingungsbereich können ein statisches Bild der Adsorptionsstruktur liefern und sollen besonders die detaillierte Untersuchung der OH-Valenzschwingungen bei H-Brückenbildung unterstützen.

Einblick in die Dynamik der adsorbierten Schicht sollen dielektrische Verlustmessungen und Entropieberechnungen aus den gravimetrischen Daten vermitteln.

2. Liste der verwendeten Symbole

Einige Symbole, die nur einmal verwendet wurden, sind an der Stelle der Verwendung definiert und nicht in dieser Liste aufgeführt.

a	Koeffizient der Morse-Funktion
A	spezifische Oberfläche des Adsorbens (m^2/g)
A_m	Platzbedarf eines Moleküls in der Monoschicht ($\text{\AA}^2$)
A_s	Platzbedarf eines Moleküls im Standardzustand ($\text{\AA}^2$)
c	Konzentration (Mol/cm^3)
c_g	Konzentration in der Gasphase (Mol/cm^3)
c_a	Konzentration in der Adsorptionsphase (Mol/cm^3)
D	Bindungsenergie (erg/Mol)
G	freie Enthalpie (cal/Mol)
h	Planksche Konstante (erg sec)
h_g	molare Enthalpie der Gasphase (cal/Mol)
h_a	molare Enthalpie der Adsorptionsphase (cal/Mol)
I	Trägheitsmoment (g cm^2)
k	Boltzmannsche Konstante (erg/grd)
m	Anzahl der Freiheitsgrade
$\bar{m}$	reduzierte Masse (g)
M	Molmasse (g/Mol)
n	Anzahl der Mole
N	Loschmidtsche Zahl
p	Druck (Torr)
q_{st}	isostere Adsorptionswärme (cal/Mol)
Q	Molekülzustandssumme
R	Gaskonstante
s	molare Entropie ($\text{cal}/\text{grd Mol}$)
S	Entropie (cal/grd)
S_s	Entropie im Standardzustand (cal/grd)
$-\Delta S_{ads}$	molare integrale Adsorptionsentropie ($\text{cal}/\text{grd Mol}$)
S^{tr}	molare integrale Translationsentropie ($\text{cal}/\text{grd Mol}$)
S^{rot}	molare integrale Rotationsentropie ($\text{cal}/\text{grd Mol}$)
S^{vib}	Schwingungsentropie der Adsorptionsphase ($\text{cal}/\text{grd Mol}$)
a	

T	Temperatur (K oder $^{\circ}\text{C}$)
T_{akt}	Ausheiztemperatur ($^{\circ}\text{C}$)
T_{R}	Reaktionstemperatur ($^{\circ}\text{C}$)
U	innere Energie (cal)
v	Molvolumen (cm^3/Mol)
v_{a}	adsorbiertes Volumen (cm^3/g)
V	Volumen (cm^3)
x_{m}	Monoschichtmenge (Moleküle/ m^2)
α	Symmetriefaktor
θ	Belegungsgrad
μ	chemisches Potential (cal/Mol)
ν	Frequenz (sec^{-1})
ρ	Dichte (g/cm^3)
ϕ	Spreadungsdruck (erg/cm^2)
ϵ	Extinktionskoeffizient
τ	Relaxationszeit (sec)

3. Experimentelle Grundlagen

3.1. Gravimetrische Adsorptionsmessungen

3.1.1. Apparatur

Die Adsorptionsmessungen wurden mit einer Quarzwendelwaage vom McBain-Typ durchgeführt. Aufbau und besondere Vorzüge dieser Adsorptionswaage sind bereits an anderer Stelle ausführlich beschrieben (22).

Die Messungen wurden im statischen Verfahren durchgeführt. Zur gasartunabhängigen Druckmessung diente im Bereich von 0,1 - 20 Torr ein Aneroidmanometer der Firma Wallace and Tirmann Chlorator GmbH, Günzburg/Donau, im Bereich von 20-760 Torr ein Quecksilbermanometer. Unterhalb 0,1 Torr wurde beim Ausheizen das Vakuum mit dem gasartabhängigen Autovac-Vakuummeter der Firma LKB-Produkter, Stockholm (Wärmeleitungsmanometer nach Pirani) überprüft.

3.1.2. Eichungen und Korrekturen

Wegen der starken Temperaturabhängigkeit der Federauslenkung (23) wurde die Quarzwendel bei 80°C geeicht. Diese Temperatur wurde bei allen Messungen beibehalten. Die Wägeempfindlichkeit betrug 0,145 mg pro Skalenteil der Meßspindel des Kathetometers. Die maximale Belastbarkeit lag bei 1,5 g unter Berücksichtigung des Eigengewichts der Quarzwendel. Auftriebskorrekturen waren innerhalb des überstrichenen Druckbereichs bis maximal 60 Torr nicht nötig. Der Auftrieb der Probe in der Gasphase der verwendeten Adsorptive war geringer, als die Ablesegenauigkeit der Federauslenkung. Ebenso war die Federauslenkung im Rahmen der Meßgenauigkeit unabhängig von der Proben-temperatur.

Das Aneroidmanometer wurde vor Beginn der Arbeit von der Herstellerfirma überprüft und geeicht.

3.1.3. Meßmethode

Bei Raumtemperatur wurden etwa 120 mg des Adsorbens mit einer Analysenwaage auf 0,05 mg genau in das Probenschälchen eingewogen und in die Adsorptionswaage eingeführt. Dabei wurde darauf geachtet, daß Wäge- und Probenraum vorher von elektrostatischen Aufladungen befreit wurden. Anschließend wurde die Probe im Vakuum ($p < 10^{-3}$ Torr) zwei Stunden lang bei der jeweiligen Vorbehandlungstemperatur (200°, 500°, 700°C) ausgeheizt. Der Gewichtsverlust der Probe nach dieser Vorbehandlung bestimmte den Nullpunkt der darauffolgenden Messungen.

Zur Aufnahme von Isothermen wurde zunächst die Adsorptionstemperatur mit einem Regeltransformator und einem Zweipunktreger eingestellt. Dann wurde aus einem Vorratsgefäß über das Hahnssystem eine bestimmte Menge der Gasphase des Adsorptivs in den Wägeraum eingelassen. Nach Erreichen des Adsorptionsgleichgewichts konnte über das jeweilige Manometer der Gleichgewichtsdruck abgelesen werden und über die Federauslenkung die adsorbierte Menge bestimmt werden. Zur Desorption wurde über ein Dosierventil die Gasphase abgepumpt. Das Adsorptions- bzw. Desorptionsgleichgewicht konnte über Druck- und Gewichtskonstanz festgestellt werden.

Während der Messungen wurden die Temperaturen von Proben- und Federraum ständig überwacht.

3.1.4. Meßfehler

Bei einem Anzeigebereich der Meßspindel von maximal 200 Skalenteilen betrug die Ablesegenauigkeit der Federauslenkung ± 1 Skalenteil, entsprechend $\pm 0,145$ mg.

Die Meßgenauigkeit der Temperaturen betrug im Bereich von 0 bis 100°C $\pm 0,5^\circ\text{C}$, darüber $\pm 1^\circ\text{C}$; die Regelgenauigkeit lag bei $\pm 1^\circ\text{C}$.

Der Druck konnte mit dem Aneroidmanometer auf 0,05 Torr, mit dem Hg-Manometer auf 0,5 Torr genau abgelesen werden.

Eine Änderung der Siedetemperatur des flüssigen Stickstoffs durch Luftdruckschwankungen konnte bei den BET-Messungen vernachlässigt werden, da sie bei den registrierten Schwankungen nur $0,25^{\circ}\text{C}$ betrug.

3.2. IR-spektroskopische Messungen im Grundswingungsbereich

3.2.1. Apparatur

Zur Aufnahme der Transmissionsspektren wurde eine Versuchsanordnung benutzt, die es erlaubt alle Arbeiten an der Probe (Ausheizen, Adsorption, Desorption) in situ durchzuführen. Die im Arbeitskreis entwickelte Küvette und der dazugehörige Aufbau wurden bereits an anderer Stelle ausführlich beschrieben (24,25). Als Küvettenfenster wurden CaF_2 -Scheiben benutzt, die mit Uhu-plus eingeklebt wurden. Die Verklebung wurde bei 100°C im Trockenschrank ca. 2 Stunden ausgehärtet. Eine anschließende Dichtigkeitsüberprüfung ergab keinen meßbaren Zulauf. Die Klebestelle blieb auch nach längerem Betrieb dicht.

Als Registriereinheit diente ein Infrarotspektrophotometer Typ 225 der Firma Perkin-Elmer, Überlingen. Als Strahlungsempfänger waren Thermoelemente, bzw. ein Golaydetektor eingebaut. Das Auflösungsvermögen war stets besser als 3 cm^{-1} im Bereich von $2800\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ und besser als 2 cm^{-1} im Bereich von $200\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ bei einer Registriergeschwindigkeit von $0,25\text{ cm}^{-1}/\text{sec}$.

Die Spektren wurden im Grundswingungsbereich zwischen 4000 cm^{-1} und 200 cm^{-1} aufgenommen. Intensitätsverluste durch Streustrahlung wurden im Vergleichsstrahl durch ein Jalousieblende kompensiert.

3.2.2. Meßmethode

Um das Siliziumdioxid mit der beschriebenen Apparatur untersuchen zu können, mußte ein Preßling hergestellt werden. Dieses Verfahren ist an anderer Stelle ausführlich beschrieben (26). Der Preßdruck betrug 100 kg/cm^2 . Das Flächengewicht der erhaltenen Preßlinge lag bei 20 mg/cm^2 .

Der Preßling wurde in einem Rahmen aus Platinblech in die Apparatur eingebracht und bei der jeweiligen Vorbehandlungstemperatur im Vakuum ($p < 10^{-3}$ Torr) 1,5 Stunden lang ausgeheizt. Anschließend wurde das Untergrundspektrum aufgenommen, um festzustellen, ob noch Verunreinigungen auf der Oberfläche vorhanden sind. Falls dies der Fall war, wurde die Ausheizprozedur wiederholt bis im Spektrum keine Verunreinigungen mehr erkennbar waren. Die Meßreihen bei den verschiedenen Vorbehandlungstemperaturen konnten an einem Preßling durchgeführt werden. Nach dem Ausheizen bei 700°C mußte für anschließende Messungen bei niedrigeren Vorbehandlungstemperaturen der Preßling erneuert werden, wegen irreversibler Veränderungen der Oberfläche bei Ausheiztemperaturen über 650°C (vgl. 4.).

Die Temperaturen im Ausheizofen wurden über einen Regeltransformator nach einer empirisch gewonnenen Eichkurve eingestellt. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem geeichten Ni/Cr-Ni Thermoelement. Die Ofentemperatur war konstant mit $\pm 2^{\circ}\text{C}$. Die Genauigkeit der Temperaturmessung betrug $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

Um die spektroskopischen Ergebnisse mit den gravimetrisch erhaltenen Daten vergleichen zu können, wurden Isothermen aufgenommen im Druckbereich der gravimetrisch gemessenen Isothermen.

Ein Problem stellte jedoch die Bestimmung der Adsorptionstemperatur dar, da es notwendig war, die Temperatur am Preßling selbst zu messen. Zur Lösung dieses Problems wurden Versuche gemacht (27), Thermoelemente im Preßling anzuordnen. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß die Energieabsorption der Meßsonde bestimmt wird und nicht die Temperatur des Preßlings direkt. Um dies zu erreichen wurde unter Voraussetzung der Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes die spektroskopisch gewonnene Isotherme mit den gravimetrischen Isothermen bei verschiedenen Adsorptionstemperaturen verglichen. In Abb. 1 ist für den Fall der Adsorption von tert. Butanol an SiO_2 die Extinktion der CH-Deformationsschwingungsbande bei 1472 cm^{-1} mit der gravimetrisch bestimmten Anzahl der adsorbierten Moleküle bei verschiedenen Adsorptionstemperaturen korreliert.

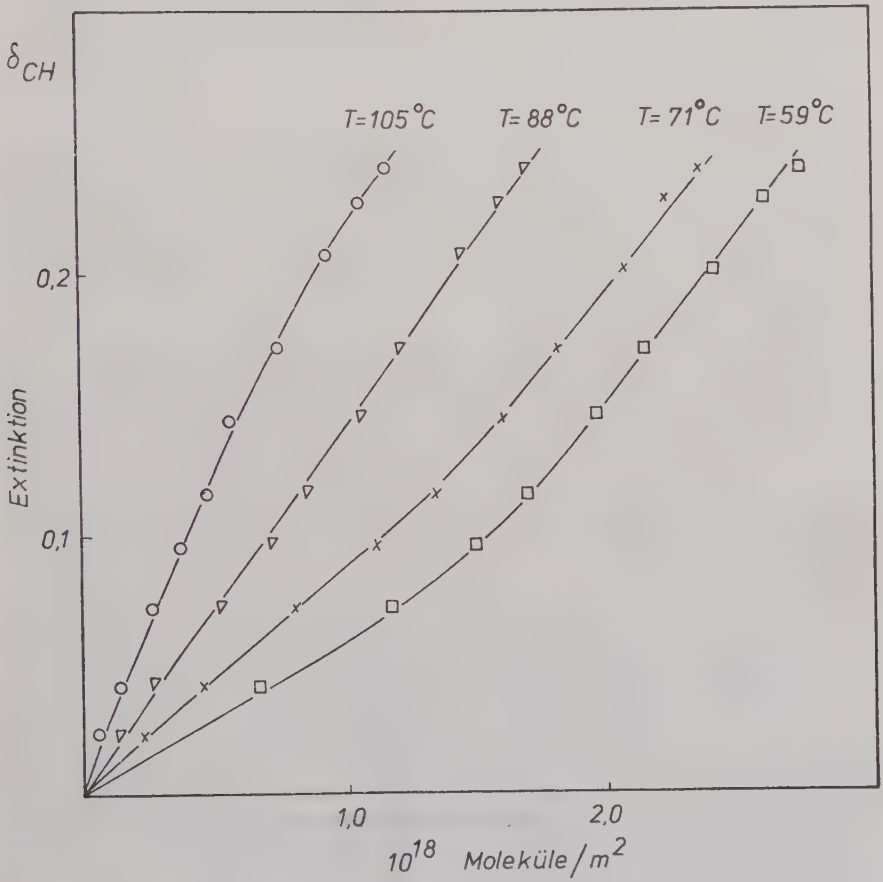


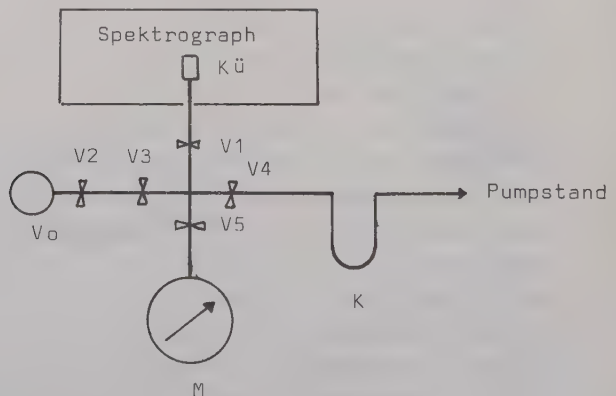
Abb.1: Korrelation der Extinktion der CH-Deformations-schwingungsbande bei 1472 cm^{-1} mit der Anzahl der adsorbierten Moleküle für tert. Butanol an $\text{SiO}_2(700^\circ\text{C})$ bei verschiedenen Adsorptionstemperaturen zur Bestimmung der Probestemperatur im IR-Strahl.

Die Abweichung von einer Geraden ist für 88°C Adsorptions-temperatur am geringsten. Wegen der geringen Anzahl von gravimetrischen Isothermen ist die Bestimmung der Temperatur der Probe im IR-Strahl im vorliegenden Fall nur auf $\pm 10^{\circ}\text{C}$ genau. Im Normalbetrieb des Spektrographen beträgt die Probentemperatur damit $88^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$.

Da bei diesem Verfahren die Probe selbst als Meßsonde benutzt wird, erscheint mir dieses Prinzip der Temperaturbestimmung sehr geeignet für solche Versuchsanordnungen. Die oben erwähnten Nachteile anderer Meßmethoden werden dabei vermieden. Leider ist dieses Verfahren nur für reversible Adsorption verwendbar.

Adsorption und Desorption wurden wie bei den gravimetrischen Messungen durchgeführt. Das Adsorptiv wurde über das Hahn-system (Abb.2) aus einem Vorratsgefäß eingelassen. Der Druck konnte mit einem Aneroidmanometer gemessen werden. Die Desorption geschah über eine Kühlfalle mit dem Pumpstand.

Abb.2: Meßanordnung zur IR-Spektroskopie im Grundschriftungsbereich



K Kühlfalle, Kü Küvette, M Manometer, Vo Vorratsgefäß
V1...V5 Ventile

Die Adsorptions- bzw. Desorptionszeiten wurden von den gravimetrischen Messungen übernommen.

Unterhalb 1000 cm^{-1} mußte der Vergleichsstrahl mit einer Jalousieblende stärker abgeschwächt werden wegen der hohen Eigenabsorption des Präßlings.

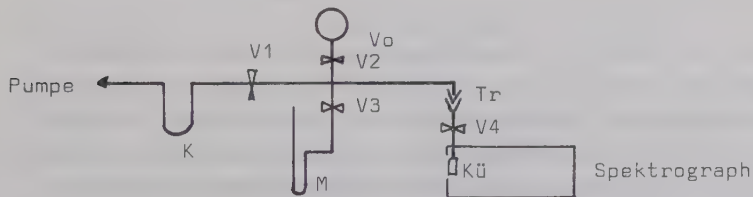
Für einige Messungen wurde die Leistung der IR-Strahlungsquelle verringert, um eine niedrigere Adsorptionstemperatur zu erreichen als im Normalbetrieb des Spektrographen. Die Bestimmung der Adsorptionstemperatur bei verminderter Strahlungsleistung nach dem oben beschriebenen Verfahren war mit sehr großen Fehlern behaftet. Es konnte jedoch mit Sicherheit festgestellt werden, daß die Adsorptionstemperatur unter 70°C lag.

3.3. IR-spektroskopische Messungen im Oberschwingungsbereich

3.3.1. Apparatur

Die Spektren wurden mit Hilfe der Methode der diffusen Reflexion an einem DK-2A Spektrometer mit Reflexionszusatz der Firma Beckmann Instruments aufgenommen. Als Probengefäß dienten Quarzküvetten aus Suprasil der Firma Hellma mit einem Fensterabstand von 1 cm und einem Fassungsvermögen von 9,5 ml. Sie konnten in reproduzierbarer Stellung an der Ulbrichtkugel des Reflexionszusatzes befestigt werden. Über das in Abb.3 skizzierte Hahnsystem konnten die an einem anderen Pumpstand bei einem Druck von 10^{-3} Torr mit einem Ofen ausgeheizten Küvetten in situ behandelt werden.

Abb.3: Meßanordnung zur IR-Spektroskopie im Oberschwingungsbereich

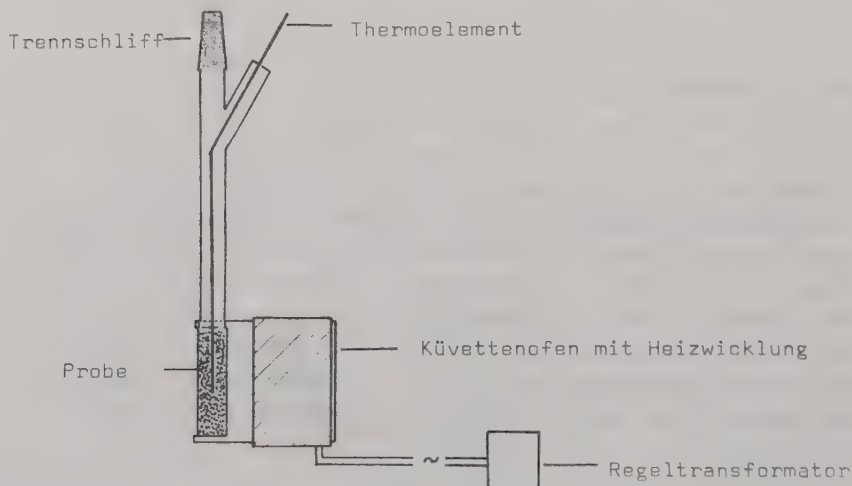


Kü Küvette, K Kühlfalle, M Ölmanometer, Tr Trennschliff
Vo Vorratsgefäß, V1...V4 Ventile

Zum Abpumpen der Gasphase und zur Desorption der Probe diente eine einstufige Drehschieberpumpe der Firma Leybold, die mit Kühlfalle ein Vakuum von 10^{-2} Torr erreichte.

Die Adsorptionstemperatur wurde mit einem kleinen Ofen eingestellt, der über die Küvette geschoben werden konnte. Die Temperaturmessung geschah mit einem Ni/Cr-Ni Thermoelement der Firma Philips, das in die Probe eingeführt war (Abb.4). Die Meßgenauigkeit der Temperatur betrug $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

Abb.4: Anordnung der Küvette für Messungen im Oberschwingungsbereich.



Die Genauigkeit der Druckmessung mit dem Ölmanometer betrug mit Paraffinöl $\pm 0,5$ Torr.

Im Spektrographen diente als Referenzsubstanz BaSO_4 . Geeignete beschichtete Platten stellte die Firma Beckmann Instruments her. Die Ulbrichtkugel des Reflexionszusatzes war ebenfalls mit BaSO_4 ausgekleidet.

Als Strahlungsquelle diente eine Wolframlampe, als Strahlungsdetektor ein PbS-Zelle.

Um eine Beeinträchtigung des diffus-regulären Reflexionsvermögens der Probe durch Transmissionsverluste zu vermeiden, wurde eine Küvette mit einem Plattenabstand von 1 cm benutzt. Nach Kortüm (28) ist diese Schichtdicke im benutzten Wellenlängenbereich ausreichend, um Transmission zu verhindern. Die Intensität der Banden erreichte bei der Verwendung von Siliziumdioxidteilchen der Größe 0,2-0,4 mm ein Maximum. Diese Körner wurden durch Verpressen und anschließendes Zerstoßen und Aussieben des Siliziumdioxids hergestellt.

3.3.2. Meßmethode

Das Granulat der geeigneten Teilchengröße wurde zuerst an einem Pumpstand bei einem Vakuum von 10^{-3} Torr mit einem der Küvettenform angepaßten Ofen 3 Stunden lang bei der jeweiligen Vorbehandlungstemperatur ausgeheizt. Zum Transport an das Spektrometer konnte die Küvette mit einem Schliffhahn abgesperrt werden und von dem Pumpstand getrennt werden. Eine Schliffverbindung zwischen Küvette und Ausheizpumpstand bzw. dem Beladesystem am Spektrographen ermöglichte einen Transport der Probe im ausgeheizten Zustand.

Die Adsorptionstemperatur wurde mit dem oben beschriebenen Ofen über einen Regeltransformator eingestellt. Adsorption und Desorption erfolgten wie bei den Messungen im IR-Grundschwingungsbereich.

Die Untersuchungen wurden bei 24°C, bzw. 80°C Probertemperatur im Wellenlängenbereich von 1000-2800 nm durchgeführt; die Registriergeschwindigkeit betrug 58 nm/min.

Leider war die Wellenlängenanzeige in diesem Bereich nicht korrekt. Es mußte daher eine Korrekturkurve erstellt werden. Als Grundlage für den Wellenlängenbereich von 1000-2500 nm diente eine Arbeit von A. Visapää (29). Zur Eichung wurden die Banden des Flüssigkeitsspektrums von Chloroform benutzt. Tabelle 1 zeigt die gemessenen und die Literaturwerte der einzelnen Banden.

Tab.1: Gemessene Werte und Literaturwerte der Chloroform-
banden zur Eichung der Wellenlängenanzeige des DK-2A-
Spektrometers

Lit.	7097	5882	5371	4868	cm^{-1}
gemessen	7184	5970	5441	4931	cm^{-1}

Im Wellenlängenbereich 300-600 nm ergab ein Vergleich der Linien einer Hg-Lampe mit den Werten eines Datenblattes der Herstellerfirma keine erkennbare Abweichung. Alle Eichmessungen wurden bei $24^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ durchgeführt.

Bei den Messungen an den adsorbierten Systemen wurde daher stets darauf geachtet, daß diese Umgebungstemperatur eingehalten wurde.

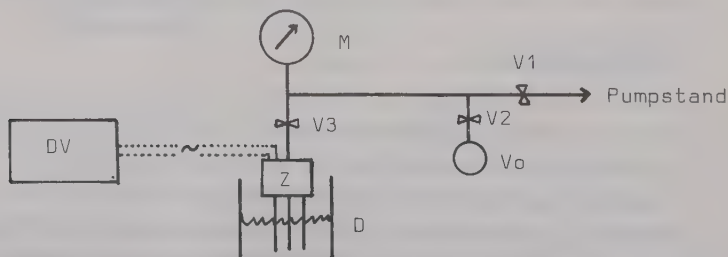
3.4. Dielektrische Verlustmessungen

3.4.1. Apparatur

Der Versuchsaufbau (Abb.5) bestand aus 3 Baugruppen:

1. Beladeeinheit mit Pumpstand
2. Meßzelle mit Heizung und Kühlung
3. Meßplatz für dielektrische Verluste

Abb.5: Versuchsaufbau zur Messung dielektrischer Verluste



M Manometer, D Dewargefäß mit flüssiger Luft, DV Meßplatz für dielektrische Verluste, Vo Vorratsgefäß, V1...V3 Ventile, Z Meßzelle

Als Pumpstand diente die Anlage der McBain Waage. Das Vorratsgefäß für das Adsorptiv und die Verbindung zwischen Pumpstand und Meßzelle bestand aus Duranglas mit Teflonhähnen der Firma Young. Die Verwendung von NW-10 Glas-Metallübergängen ermöglichte einen weitgehenden Aufbau aus Normbauteilen der Firmen Leybold und Balzers. Zur Druckmessung diente ein Aneroidmanometer. Die Meßzelle wurde wegen der hohen Ausheiztemperaturen von maximal 700°C aus dem wärmefesten Edelstahl Remanit (nach DIN 4541) hergestellt, der bei hohen Temperaturen nicht verzundet. Abb.6 zeigt den Aufbau der Zelle.

Sie besteht im wesentlichen aus zwei coaxialen Zylindern mit einem Boden. Die Außenelektrode bildet gleichzeitig das Vakuumgefäß. Als Dichtung dient ein Kupferring. Die elektrische Trennung von Außen- und Innenelektrode wird mit einer Vakuumdurchführung der Fa. Feldmühle AG erreicht, die mit der Innenelektrode durch einen Kupferdraht verbunden ist. Den Raum zwischen den Elektroden füllt am Boden ein 0,5 mm starker Preßling (Preßdruck: 100 kg/cm^2) und an den Seiten eine Schüttung von SiO_2 -Granulat 0,2-0,3 mm (vgl. 3.3.1.). Die Gesamtfüllmenge betrug bei den Messungen 859 mg. Zur Zentrierung der Innenelektrode beim Einfüllen des Granulats wird eine Lehre aufgesteckt. Die Leerkapazität C_0 der Zelle beträgt 19 pF.

Als Heizung dient ein kommerzieller 1000 Watt Heizstab, der um die Zelle gewickelt ist (Abb.6). Für Temperaturen unter Raumtemperatur kann zur Wärmeübertragung am Boden der Meßzelle eine Messingscheibe mit 6 Messingstäben angeschraubt werden. Die Stäbe tauchen in ein Dewargefäß mit flüssiger Luft und bestimmen, je nach Eintauchtiefe, die Meßtemperatur. Zur Temperaturstabilisierung bei Meßtemperaturen unterhalb der Raumtemperatur und für Meßtemperaturen oberhalb Raumtemperatur bis max. 75°C wurde die Meßzelle mit einem Föhn beheizt. Eine Heizung mit dem Heizstab ist nicht möglich, da er mit Wechselstrom betrieben wird und die Netzfrequenz die Messung stark verfälscht.

Die Temperatur wurde mit einem Ni/Cr-Ni Thermoelement der Firma Philips im Boden der Zelle gemessen. Für Meßtemperaturen unter 0°C wurde eine Eichkurve erstellt.

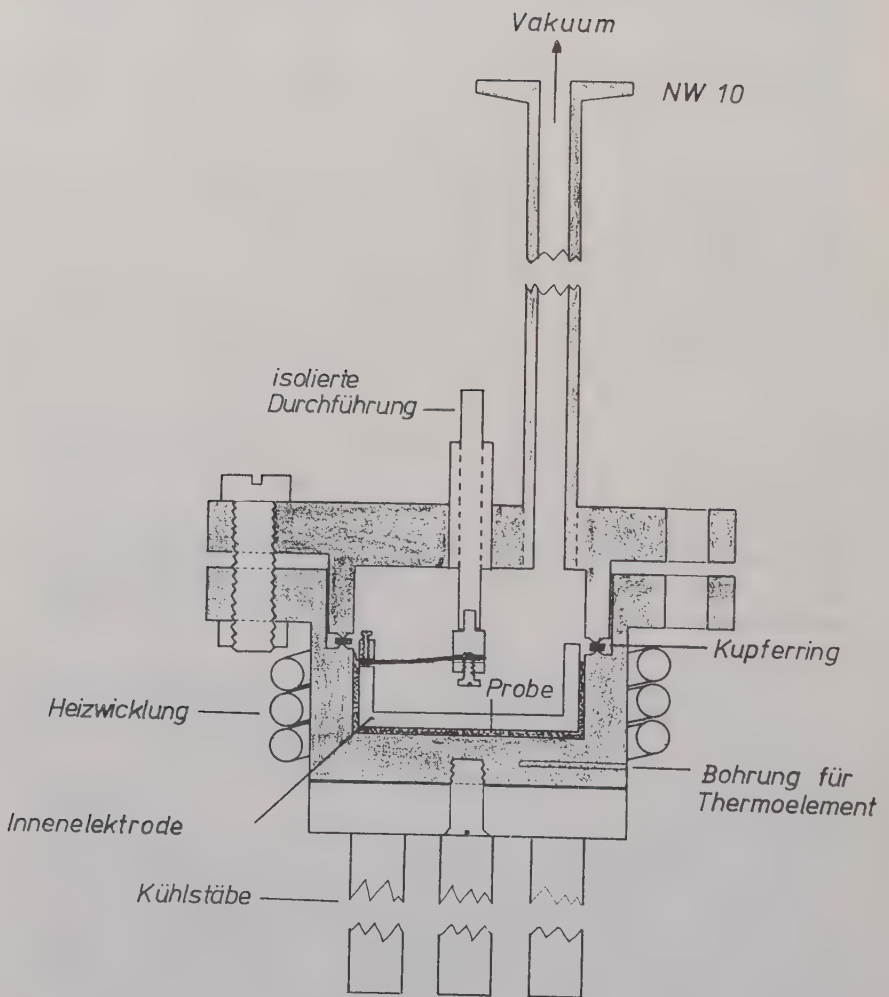


Abb.6: Aufbau der Meßzelle zur Messung dielektrischer Verluste
(Maßstab 1:1)

Zur elektrischen Trennung der gesamten Meßzelle von Erde wurde sie auf einer Pertinaxplatte an einem Stativ befestigt. Den Isolator in der Rohrverbindung zum Pumpstand bildet das Beladerteil aus Duranglas. Um Wechselspannungsstörungen von außen zu verhindern wurde um den gesamten Aufbau ein geerdeter Faradaykäfig aus Metallgitter angebracht, der nur Durchführungen für das Glasrohr zum Pumpstand und die beiden Meßkabel zum Meßplatz hatte. Die beiden Meßkabel waren mit Krokodilklemmen an der Vakuumdurchführung und dem Gaszuführungsrohr der Meßzelle befestigt.

Der DV-Meßplatz bestand aus einer Verlustfaktormeßbrücke Typ VKB, einem RC-Generator Typ SPM und einem abstimmbaren Anzeigeverstärker Typ UBM der Fa. Rohde und Schwarz. Der Meßbereich umfaßte:

Frequenz f : 50 Hz - 300 kHz

Kapazität C : 10 pF - 1 μ F

Verlustfaktor $\tan \delta$: 10^{-4} - 10^{-1} .

3.4.2. Meßmethode

In die Meßzelle wurde zuerst Siliziumdioxid mit einem Druck von 100 kg/cm² eingepreßt. Auf die so entstandene Bodenschicht wurde die Innenelektrode aufgesetzt und mit der aufgesteckten Lehre zentriert. Das SiO₂-Granulat konnte dann in den Zwischenraum zwischen Innen- und Außenelektrode eingefüllt werden. Löcher in der Innenelektrode ermöglichten eine rasche Adsorption an der gesamten Füllmenge.

Die Probe wurde nach vorsichtigem Abpumpen, wie bei den anderen Meßmethoden, bei der jeweiligen Vorbehandlungstemperatur ausgeheizt. Beim anschließenden Abkühlen auf die Meßtemperatur mußten die Schrauben der Flanschdichtung ständig nachgezogen werden, um den Temperaturgang des Stahls und der Kupferdichtung zu kompensieren und Undichtigkeiten zu verhindern.

Die Meßtemperatur wurde durch Kühlen mit flüssiger Luft, wie oben beschrieben, eingestellt.

Die Adsorption geschah analog zu den gravimetri-

schen und spektroskopischen Messungen über das Hahnsystem des Beladerteils. Auf diese Weise konnten der Tangens des Verlustwinkels $\operatorname{tg} \delta$ und die Kapazität C der Probe bei verschiedenen Meßfrequenzen in Abhängigkeit von der Belegung und der Adsorptionstemperatur gemessen werden. Aus der Leerkapazität C_0 der Zelle und der Kapazität der gefüllten Zelle konnte die Dielektrizitätskonstante $\epsilon' = \frac{C}{C_0}$ der Probe berechnet werden.

Das Adsorptionsgleichgewicht wurde durch Druckkonstanz und Konstanz der Anzeige des abstimmbaren Anzeigeverstärkers überprüft.

Die Temperaturmessung geschah unstetig, da das Thermoelement bei der eigentlichen Messung entfernt werden mußte, um einen Kurzschluß der Zelle gegen Erde zu vermeiden. Der Druck wurde mit dem Aneroidmanometer gemessen.

3.4.3. Meßfehler

Die Meßgenauigkeit von Druck und Temperatur war wie bei der McBain Waage (vgl. 3.1.4.). Bei einer Probertemperatur über 25°C war die Temperatur auf $\pm 1^{\circ}\text{C}$ konstant, bei Kühlung und einer Probertemperatur unter 0°C auf $\pm 2^{\circ}\text{C}$.

Der Fehler bei der Messung von $\operatorname{tg} \delta$ betrug 5%. Die Messung der Kapazität der Zelle war auf 2% genau. Wegen der geringen Differenzen zwischen C und C_0 betrug die Meßgenauigkeit von ϵ' nur 5%.

3.5. Substanzen

3.5.1. Adsorbens

Als Adsorbens diente bei allen Messungen pyrogene Kieselsäure vom Typ Aerosil Standard der Firma Degussa. Die mit N_2 gemessene BET-Oberfläche betrug $190 \pm 10 \text{ m}^2/\text{g}$. Das Oxid wurde durch Flammenhydrolyse aus SiCl_4 hergestellt. Die Primärteilchengröße beträgt 10-40 nm. Eine Neutronenaktivierungsanalyse ergab folgende Verunreinigungen (in ppm):

Cr: 1,26 Zn: 14,2 Fe: 77,1 Hg: 0,37 Sb: 1,5 Co: 0,1

3.5.2. Adsorptive

1. Tert.Butanol p.a. (Merk)
2. Tert.Butanol-d₉ (Sharp und Dohme)
3. Tert.Butanol-OD (Sharp und Dohme)
4. 2.2.4-Trimethylpentan-3-ol (Fluka)
5. 2.2.4.4-Tetramethylpentan-3-ol (Eigenherstellung)
6. Diisopropyläther p.a. (Merk)
7. Methanol (0,01% H₂O) (Merk)

Der sterisch stark gehinderte Alkohol 2.2.4.4-Tetramethylpentan-3-ol wurde aus Pivalonsäuremethylester und Tert.-Butylchlorid nach dem in (30) beschriebenen Verfahren hergestellt.

Alle Adsorptive wurden vor der Messung über Molekularsieb 3 Å getrocknet und anschließend entgast.

Im folgenden wird Tert.Butanol mit t-BuOH, 2.2.4-Trimethylpentan-3-ol mit 224TMP, 2.2.4.4-Tetramethylpentan-3-ol mit 2244TMP und Diisopropyläther mit DPÄ abgekürzt bezeichnet.

4. Oberflächenmodell von Siliziumdioxid

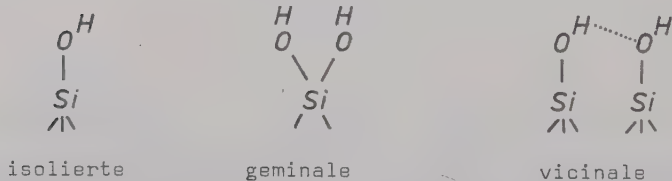
Um eine Basis für die spätere Diskussion der Meßergebnisse zu schaffen, wird in diesem Abschnitt eine kurze Charakterisierung der Siliziumdioxidoberfläche gegeben.

Die Primärteilchen des Siliziumdioxids bestehen aus einem irregulären dreidimensionalen Netzwerk von SiO₄-Tetraedern, in denen die freie Valenz des Oberflächensiliziumatoms mit einer Hydroxylgruppe abgesättigt ist. Durch thermische Behandlung kondensieren diese Oberflächen-Hydroxylgruppen zu Wasser, wodurch sich reaktive Siloxanbrücken an der Oberfläche ausbilden. Bei hohen Ausheiztemperaturen über ca. 650°C werden zum Teil irreversibel "hydrophobe" Siloxanbrücken gebildet, in denen zwischen dem Silizium- und dem Sauerstoffatom eine starke dπ-pπ Bindung besteht, wodurch der Sauerstoff viel von seiner basischen Eigenschaft verliert und nur noch verhältnismäßig schwache H-Brückenakzeptor-

eigenschaften hat (31,32). Nach Egorov (5) liegen schon an maximal hydratisierten Oberflächen Bezirke mit Siloxanbrücken neben Bezirken mit Silanolgruppen vor. Das Verhältnis dieser beiden Strukturen verschiebt sich mit zunehmender Vorbehandlungstemperatur durch die oben beschriebene Bildung von weiteren Siloxanbrücken. Diese neugebildeten Siloxanbrücken liegen größtenteils in einer "gespannten" Struktur vor. Diese Brücken sind daher sehr reaktionsfähig und bilden, im Gegensatz zu den "hydrophoben" Siloxanbrücken, bei Kontakt mit Wasser wieder Silanolgruppen.

Die Anzahl der Silanolgruppen pro Flächeneinheit wurde bisher mit verschiedenen physikalischen und chemischen Methoden bestimmt (32-34). Für eine maximal hydroxylierte Oberfläche ergaben alle Methoden ziemlich übereinstimmend den Wert von $4,6 \cdot 10^{18}$ OH/m². Dieser Wert fällt auf $1-2 \cdot 10^{18}$ OH/m² nach Ausheizen im Vakuum bei 700°C.

Zur Untersuchung der Konfiguration der Silanolgruppen haben zahlreiche Autoren Oberflächenreaktionen mit Chlorsilanen (35,36), Metallsalzen (37), Diboran (38) u.ä. durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen drei verschiedene Konfigurationen von Silanolgruppen:



Nach Egorov (5) beträgt der Abstand zwischen isolierten Silanolgruppen 5,0-5,2 Å, zwischen geminalen Gruppen 2,5-2,6 Å und zwischen vicinalen Silanolgruppen 2,5-2,6 Å.

Aus den vicinalen Silanolgruppen werden bei höheren Vorbehandlungstemperaturen bevorzugt die oben beschriebenen "gespannten" Siloxanbrücken gebildet.

Leider besteht noch keine Übereinstimmende Ansicht über die relative Verteilung dieser drei Typen von Silanolgruppen bei verschiedenen Ausheiztemperaturen. Nach Janßen (36) sind an Aerosil Standard nach Ausheizen bei 180°C von den vorhandenen Silanolgruppen 44% vicinal, $\geq 40\%$ geminal und $\leq 16\%$ isoliert. Ab 400°C Ausheiztemperatur sind nach Armistead et al. (39) nur noch isolierte und geminale Gruppen vorhanden. Nach Bermudez (40) und Hair et al. (41) sind bei 800°C Ausheiztemperatur von den vorhandenen Silanolgruppen 60% isoliert und 40% geminal.

Die Frage, welche Kristallfläche die Siliziumdioxidoberfläche am besten beschreibt, ist in der Literatur ebenfalls noch nicht einheitlich beantwortet. Peri (42) schlägt die (100)-Fläche des β -Kristobalit, DeBoer (43) die (0001)-Fläche von Tridymit vor. Armistead (44) schlägt als realistisches Modell eine aus verschiedenen Kristallflächen gebildete Oberfläche vor. Die (0001)-Tridymit-Fläche enthält Siliziumatome im Abstand von 5 Å und kann so isolierte, nicht miteinander wechselwirkende Silanolgruppen bilden. In der (100)- β -Kristobalit-Fläche haben pro Siliziumatom zwei Hydroxylgruppen Platz. Hier könnten vicinale und geminale Gruppen ausgebildet werden.

Die energetische Heterogenität der Oberfläche und damit das Adsorptionsverhalten von Siliziumdioxid hängt also ab von der Dichte und relativen Verteilung der verschiedenen Typen von Silanolgruppen und von der Verteilung und Größe der Bereiche mit Silanolgruppen und Siloxanbrücken. Diese Parameter sind wiederum bestimmt durch die Ausheiztemperatur der Proben. Zur Charakterisierung der Oberfläche des in dieser Arbeit benutzten Oxids werden die in Abb.7 dargestellten Werte für die OH-Gruppendichte bei verschiedenen Ausheiztemperaturen benutzt. Die beiden Kurven begrenzen den Bereich, in dem sich die Werte aus den Messungen verschiedener Autoren mit verschiedenen Meßmethoden bewegen (45).

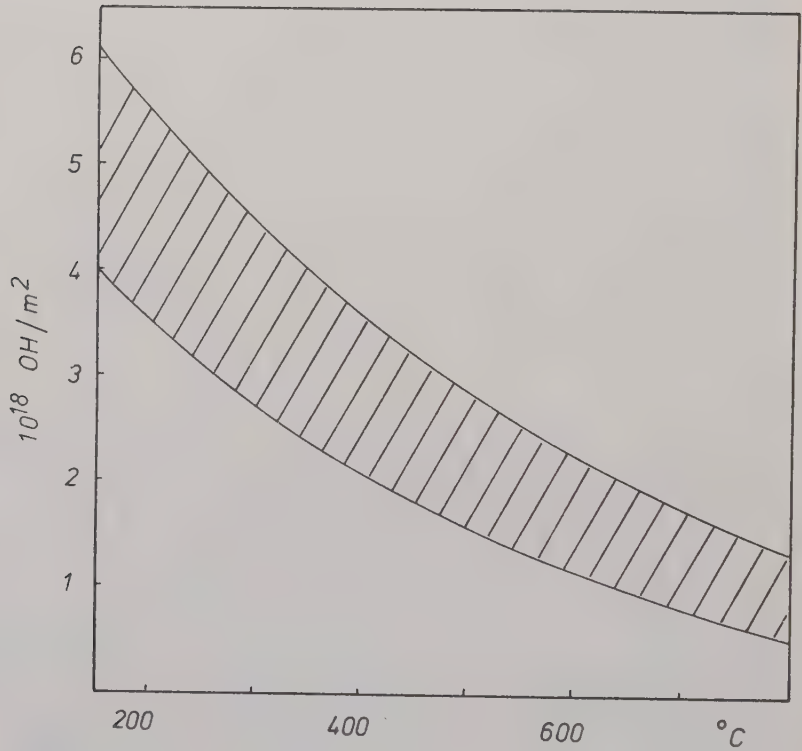


Abb.7: Anzahl der Oberflächen-OH-Gruppen in Abhängigkeit von der Ausheiztemperatur

5. Thermodynamik der Adsorption an Siliziumdioxid

5.1. Theoretische Grundlagen

Die thermodynamische Beschreibung von Adsorptionssystemen liefert quantitative Aussagen über Adsorptionswärme und Adsorptionsentropie (46). Beide Größen kann man im vorliegenden Fall aus gravimetrischen Adsorptionsisothermen berechnen. Wenn die Möglichkeit besteht, diese Größen auch mit Hilfe der statistischen Thermodynamik für bestimmte Adsorptionsmodelle zu berechnen, dann gibt ein Vergleich von theoretisch und experimentell ermittelten Werten Aufschluß über den dynamischen Zustand des Adsorbats.

Nach den Gibbs'schen Fundamentalgleichungen gilt für ein System aus n Molen Adsorbens und n_a Molen Adsorbat mit der inneren Energie U , der Entropie S und dem Volumen V

$$dG = - SdT + Vdp + \mu dn + \mu_a dn_a \quad (1)$$

G ist die freie Enthalpie und μ und μ_a sind die entsprechenden chemischen Potentiale. Befinden sich Adsorptionsphase und Gasphase im Gleichgewicht, dann sind die chemischen Potentiale des Adsorptivs in beiden Phasen gleich, $\mu_a = \mu_g$. Für das Adsorptiv in der Gasphase gilt:

$$d\mu_g = - s_g dT + v_g dp \quad (2)$$

für das Adsorbat gilt:

$$d\mu_a = - \dot{s}_a dT + \dot{v}_a dp + (\partial \mu_a / \partial c_a)_{p,T} dc_a \quad (3)$$

wenn man das totale Differential von $\mu_a = \mu_a(T, p, c_a)$ bildet und mit Gl.1 vergleicht, da für μ_a gilt

$$\mu_a = (\partial G / \partial n_a)_{p,T,n} \quad (4)$$

Die kleinen Buchstaben bedeuten molare Größen, $\dot{s}$ und $\dot{v}$ die

die partiellen molaren Größen von S und V, c_a die Oberflächenkonzentration des Adsorptivs.

Bei konstanter Belegung folgt aus $d\mu_a = d\mu_g$

$$(\partial p / \partial T)_{c_a} = (s_g - \dot{s}_a) / (v_g - \dot{v}_a). \quad (5)$$

Nimmt man zusätzlich die Gültigkeit des idealen Gasgesetzes und $\dot{v}_a \ll v_g$ an, so gilt

$$(\partial \ln p / \partial T)_{c_a} = (s_g - \dot{s}_a) / RT. \quad (6)$$

Da beide Phasen im Gleichgewicht stehen, folgt

$$(\partial \ln p / \partial T)_{c_a} = (h_g - \dot{h}_a) / RT^2 = q_{st} / RT^2. \quad (7)$$

Als isostere Adsorptionswärme q_{st} bezeichnet man die Differenz $(h_g - \dot{h}_a)$ der molaren Enthalpie des Adsorptivs und der partiellen molaren Enthalpie des Adsorbats (46).

Bei der Betrachtung der Entropie der Adsorptionsphase ist es günstiger, die integralen Größen zu benutzen, da sich nur diese mit Hilfe der statistischen Thermodynamik berechnen lassen. Betrachtet man das zweidimensionale Adsorbat, dann gilt für die innere Energie $U = U(S, V, A, n_a)$

$$dU_a = TdS_a - pdV_a - \phi dA + \mu_a dn_a \quad (8)$$

mit der Oberfläche A des Adsorbens und dem Spreitungsdruck ϕ des Adsorbats. Bildet man das Differential von Gl.9

$$U_a = TS_a - pV_a - \phi A + \mu_a n_a \quad (9)$$

und setzt es in Gl.8 ein, so erhält man

$$d\mu_a = s_a dT + v_a dp + (A/n_a) d\phi. \quad (10)$$

Nimmt man wie oben die Gültigkeit des idealen Gasgesetzes und $v_a \ll v_g$ an, so gilt bei konstantem ϕ im Gleichgewicht

$$(\partial \ln p / \partial T)_{\phi} = (s_g - s_a) / RT = -\Delta S^{\text{ads}} / RT, \quad (11)$$

$-\Delta S^{\text{ads}}$ ist die integrale Änderung der Entropie bei der Adsorption und wird im folgenden als Adsorptionsentropie bezeichnet. Der Spreitungsdruck ϕ ist durch die Gibbs'sche Gleichung gegeben

$$\phi = RT \int_0^p c_a d \ln p. \quad (12)$$

Durch geeignete Umformung erhält man eine experimentell zugänglichere Form:

$$\phi = \frac{RT}{NA_m} 10^{16} \int_0^p \theta d \ln p = \text{const} \int_0^p (\theta/p) dp. \quad (13)$$

A_m ist der Platzbedarf eines Adsorptivmoleküls und θ der Bedeckungsgrad.

Die integrale Entropie errechnet sich aus der statistischen Thermodynamik (47). Die Entropieänderung $-\Delta S^{\text{ads}}$ eines Adsorptivs beim Übergang von einem Standardzustand in der Gasphase in einen Standardzustand in der Adsorptionsphase ergibt sich aus der Summe der Entropieänderungen der Translation und Rotation und einem weiteren Beitrag aus der Schwingung der Moleküle relativ zur Oberfläche des Adsorbens:

$$-\Delta S^{\text{ads}} = -\Delta S_s^{\text{tr}} - \Delta S^{\text{rot}} + a S^{\text{vib}}. \quad (14)$$

In dieser Gleichung steckt die Annahme, daß sich die inneren Schwingungen der Adsorptivmoleküle bei der Adsorption nicht ändern und keine Entropieänderung bewirken (48).

Als Standardzustand der Gasphase wird der Zustand bei 760 Torr und der Temperatur T angenommen, während in der Adsorptionsphase die Standardbelegung θ_s und die Temperatur T maßgebend sind. DeBoer definiert als Standardzustand für den Fall

einer mobilen adsorbierten Phase den Zustand eines zweidimensionalen Gases, in dem die Moleküle bei 0°C den gleichen mittleren Abstand haben wie die Moleküle eines dreidimensionalen Gases im Normalzustand (0°C, 760 Torr). Dies führt zu einem Standardplatzbedarf A_s eines adsorbierten Moleküls

$$A_s = 4,08 \cdot T \text{ (Å}^2/\text{Molekül)} \quad (15)$$

und zu einer Standardbelegung

$$\theta_s = A_m/A_s = A_m/(4,08 \cdot T), \quad (16)$$

wobei A_m den Platzbedarf eines Moleküls in der Monoschicht bezeichnet.

Für den lokalisiert adsorbierten Film kann der Standardzustand nicht in gleicher Weise definiert werden, da sich der Abstand der Moleküle nicht frei einstellen kann, sondern durch den Abstand der Adsorptionszentren bestimmt ist. Man wählt allgemein als Standardbelegung $\theta_s = 0,5$ (46).

Für eine Phase gilt nach der statistischen Thermodynamik

$$S = R \ln Q + RT \left(\partial \ln Q / \partial T \right)_{n,V} \quad (17)$$

mit der Molekülzustandssumme Q (47). Durch Einsetzen der Zustandssummen von Translation, Rotation und Vibration in Gl.17 erhält man die entsprechenden Entropien.

Bei der mobilen Adsorption verlieren die Moleküle einen Freiheitsgrad der Translation, bei der lokalisierten Adsorption alle drei. Bei mobiler Adsorption erhält man für die integralen Standardentropieänderungen der Translation die Sackur-Tetrode-Gleichung (46):

$$S_s^{tr} - a_s^{tr} = -\Delta S_s^{tr} = -\frac{R}{2} \ln M + \frac{R}{2} \ln T + 2,3. \quad (18)$$

Bei der lokalisierten Adsorption ergibt sich die Entropieänderung der Translation aus dem Verlust der gesamten Translations-

entropie des Gases (46):

$$-\Delta S_s^{\text{tr}} = {}_g S_s^{\text{tr}} = \frac{3}{2} R \ln M + \frac{5}{2} R \ln T - 2,3. \quad (19)$$

Die Entropie der Rotation ist gegeben durch

$$S^{\text{rot}} = R \left\{ \ln \frac{1}{\pi \alpha} \left(\frac{8 \pi^3 (I_A^a \cdot I_B^b \cdot \dots \cdot I_G^g)^{1/m} kT}{h^2} \right)^{m/2} + m/2 \right\}. \quad (20)$$

$I_A, I_B, \dots, I_G$ sind die Trägheitsmomente, m die Zahl der unabhängigen Rotationsmöglichkeiten, α der Symmetriefaktor. Ferner gilt $a+b+\dots+g=m$ (49).

Die Schwingung des adsorbierten Moleküls relativ zur Oberfläche des Adsorbens liefert einen Beitrag zur Adsorptionsentropie. Bei mobiler Adsorption nimmt man an, daß das Molekül wie ein harmonischer Oszillator mit einem Freiheitsgrad senkrecht zur Oberfläche mit der Schwingungsfrequenz ν schwingt (46) und folgenden Entropiebeitrag liefert:

$${}_a S^{\text{vib}} = \frac{N h \nu}{(e^{h\nu/kT} - 1) T} - R \ln (1 - e^{-h\nu/kT}). \quad (21)$$

Bei lokalisierter Adsorption kommen noch zwei Freiheitsgrade der Schwingung parallel zur Oberfläche dazu. Man nimmt an (46), daß die drei Schwingungen nicht unabhängig voneinander sind, sondern gekoppelt sind und daher die drei Frequenzen gleich sind. Für die Entropie der Schwingung bei mobiler Adsorption, bzw. lokalisierter Adsorption gilt daher

$${}_a S_{\text{loc}}^{\text{vib}} = 3 {}_a S_{\text{mob}}^{\text{vib}}. \quad (22)$$

Die Entropieänderung bei einer Belegung θ kann mit Gl. 23 aus der Standardentropieänderung bei mobiler Adsorption berechnet werden.

$$-\Delta S^{\text{ads}} = -\Delta S_s^{\text{ads}} - R \ln \left(\frac{\theta}{1-\theta} / \frac{\theta_s}{1-\theta_s} \right) \quad (23)$$

Der zweite Term auf der rechten Seite der Gleichung ist der Beitrag der Kongregationsentropie ${}_a S^{\text{gg}}$.

Bei lokalisierter Adsorption liefert die Konfigurationsentropie S_a^{fig} folgenden Beitrag:

$$-\Delta S^{\text{ads}} = -\Delta S_s^{\text{ads}} - R \left\{ \ln \frac{\theta}{\theta_s} + \frac{1-\theta}{\theta} \ln(1-\theta) - \frac{1-\theta_s}{\theta_s} \ln(1-\theta_s) \right\}. \quad (24)$$

5.2. Gravimetrische Adsorptionsisothermen an Siliziumdioxid

Als Grundlage für alle folgenden Messungen und zur Berechnung der isothermen Adsorptionswärme und der Adsorptionsentropie wurden zuerst gravimetrische Adsorptionsisothermen gemessen. Für die thermodynamischen Berechnungen ist die Reversibilität der Adsorption Voraussetzung. Es wurde daher für jedes System an einer Isotherme überprüft, ob der Ausgangswert der Messung wieder erreicht wurde. Dies war in allen Fällen gegeben. Die weiteren Isothermen wurden dann folgendermaßen aufgenommen:

t-BuOH/SiO₂ in Desorption

224 TMP/SiO₂ in Adsorption

DPÄ/SiO₂ in Desorption.

Bestimmend für dieses Verfahren war, welche der beiden Zeiten, Adsorptions- bzw. Desorptionszeit, jeweils kürzer war.

Die Vorbehandlungsbedingungen waren für alle Systeme gleich: 2 Stunden Ausheizen im Vakuum bei 200°, 500°, 700°C. Im folgenden ist die Ausheiztemperatur stets in Klammern hinter dem Adsorbens angegeben, z.B. SiO₂(200°C). Diese Ausheiztemperaturen wurden gewählt, um möglichst verschiedene Verteilungen der Oberflächengruppen zu erhalten.

Abb.8-16 zeigen die Isothermenscharen der verschiedenen Systeme bei den drei gewählten Ausheiztemperaturen für Adsorptions-temperaturen zwischen Raumtemperatur und ca. 120°C. Um Vergleiche mit der OH-Gruppendichte der Siliziumdioxidoberfläche zu erleichtern, wurde die adsorbierte Menge in Molekülen/m² dargestellt. Die Monoschichtmenge konnte aus den experimentellen Isothermen nicht bestimmt werden. Die dazu grundsätzlich geeignete B-Punkt Methode (50) liefert in diesem Fall keinen exakten Wert, da das für diese Methode wichtige "Knie" im Verlauf der Isothermen nicht scharf genug ausgeprägt ist.

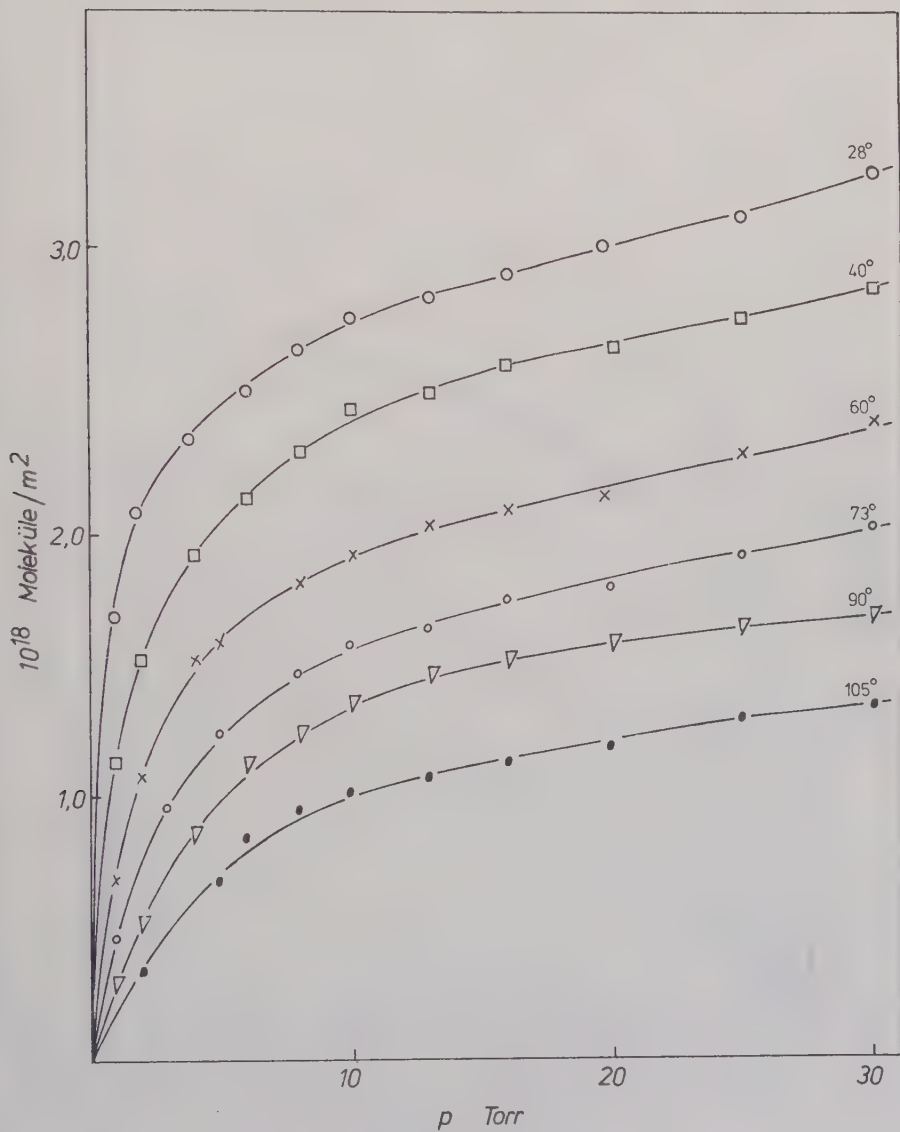


Abb.8: Adsorptionsisothermen von t-BuOH an SiO₂ (200°C)

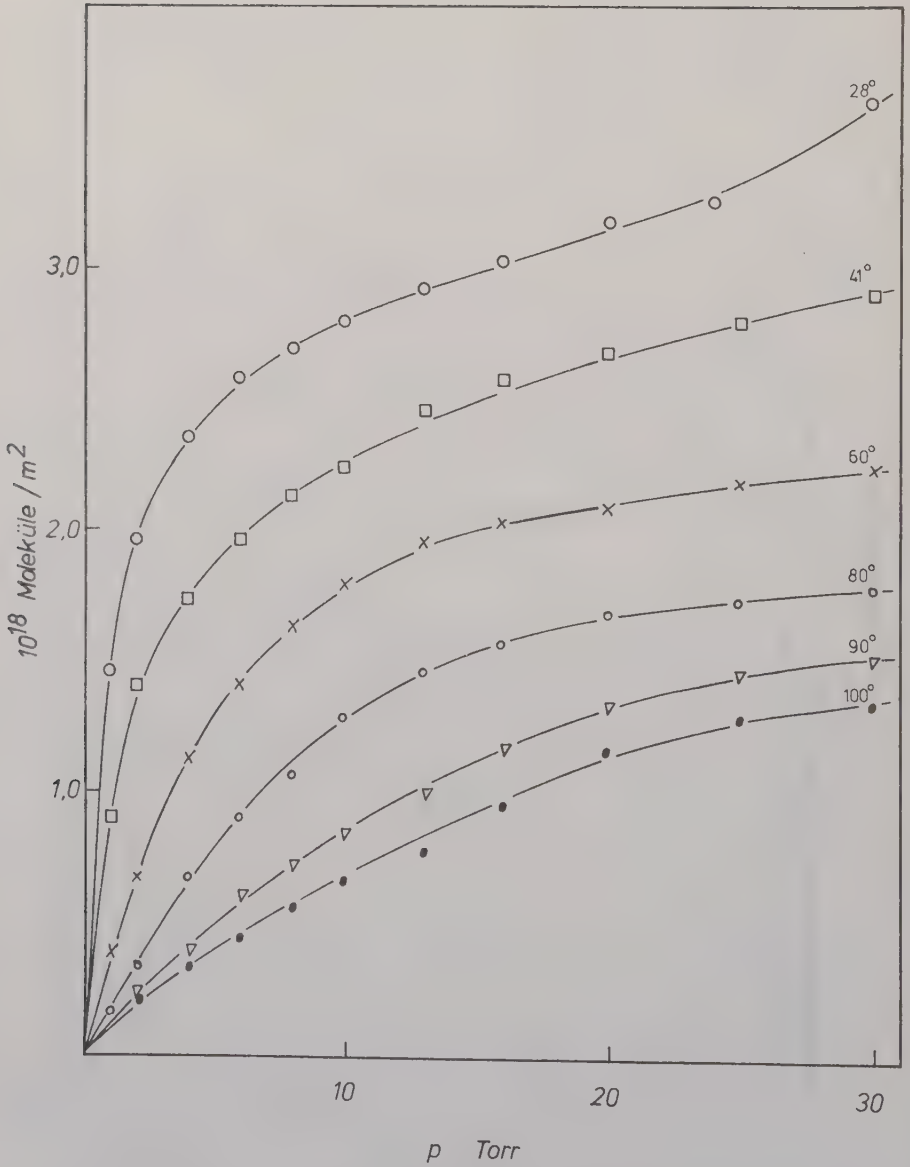


Abb.9: Adsorptionsisothermen von t-BuOH an SiO₂(500°C)

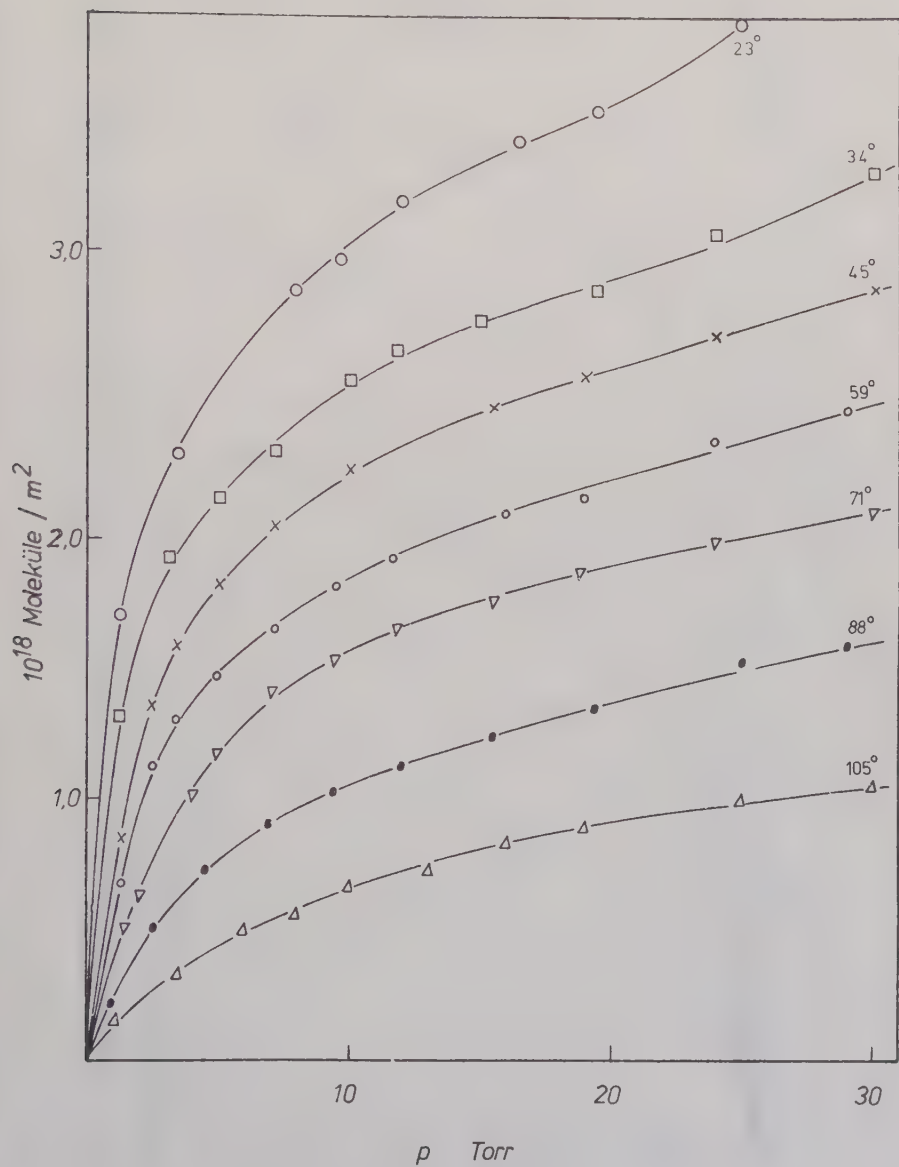


Abb.10: Adsorptionsisothermen von t-BuOH an SiO₂(700°C)

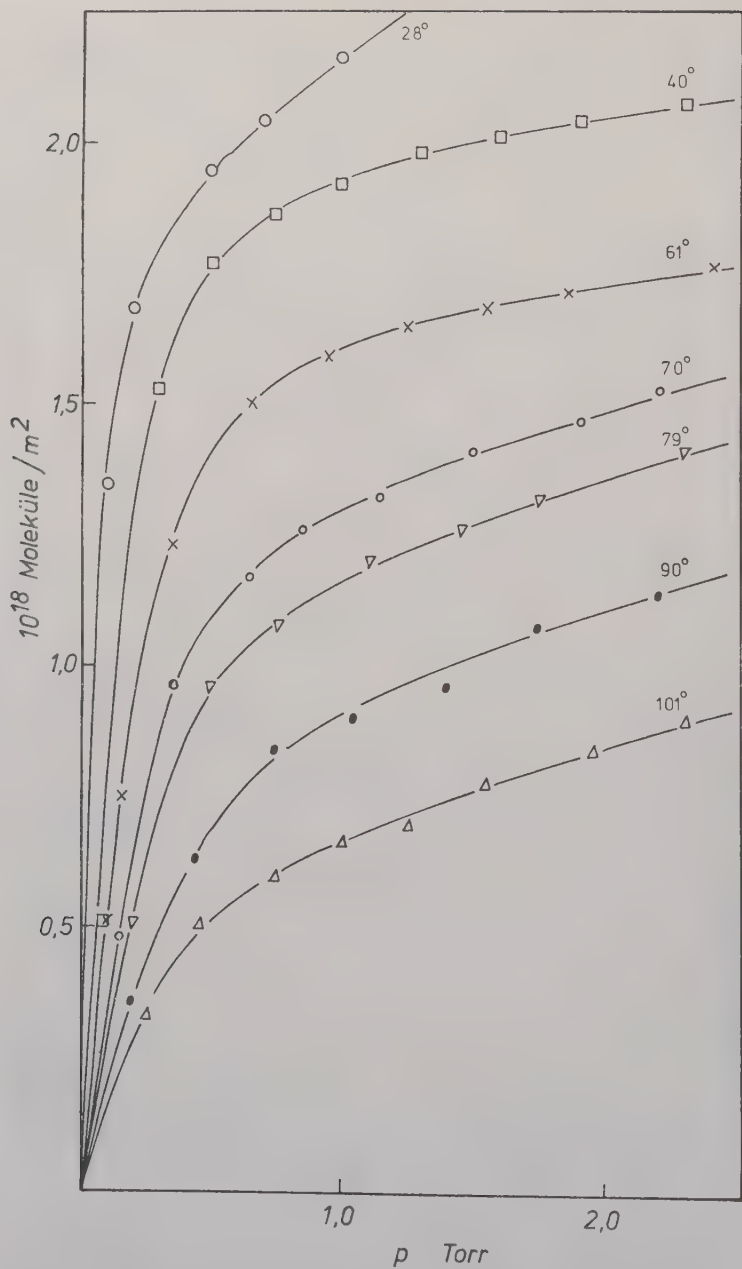


Abb.11: Adsorptionsisothermen von 224 TMP an SiO₂ (200°C)

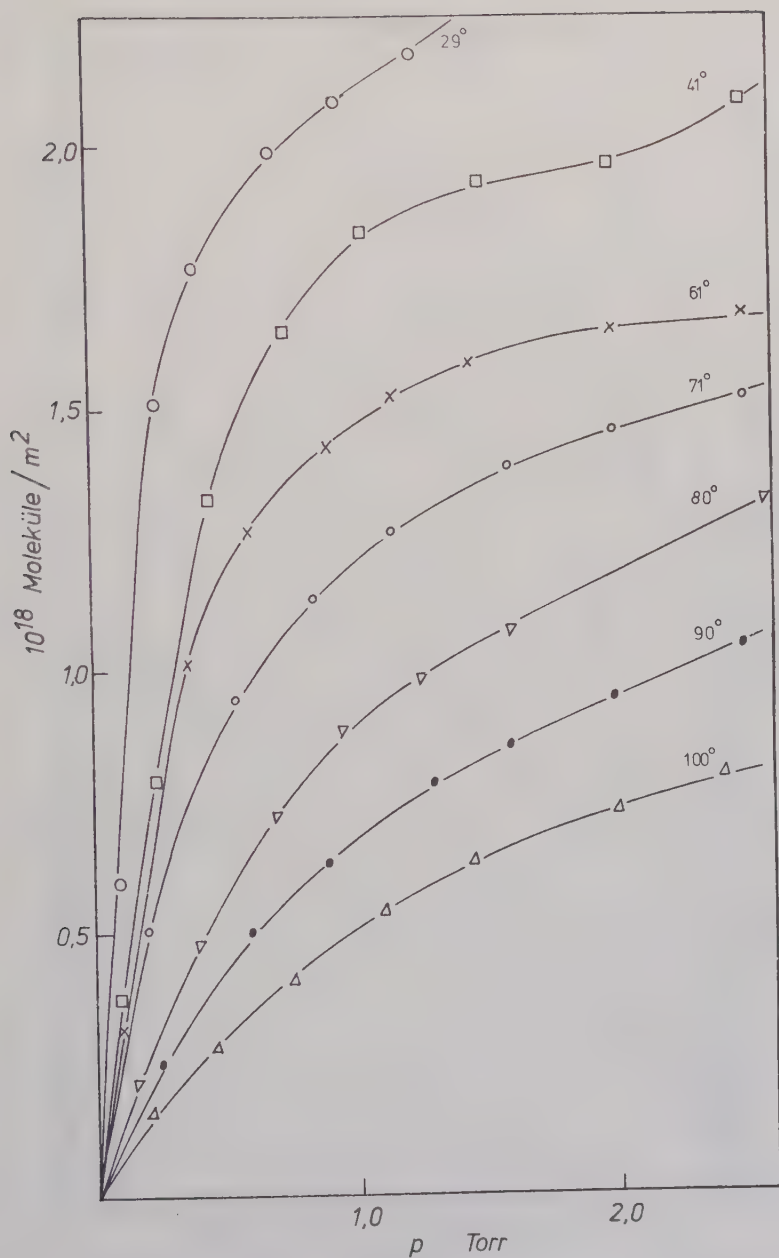


Abb.12: Adsorptionsisothermen von 224 TMP an SiO₂(500°C)

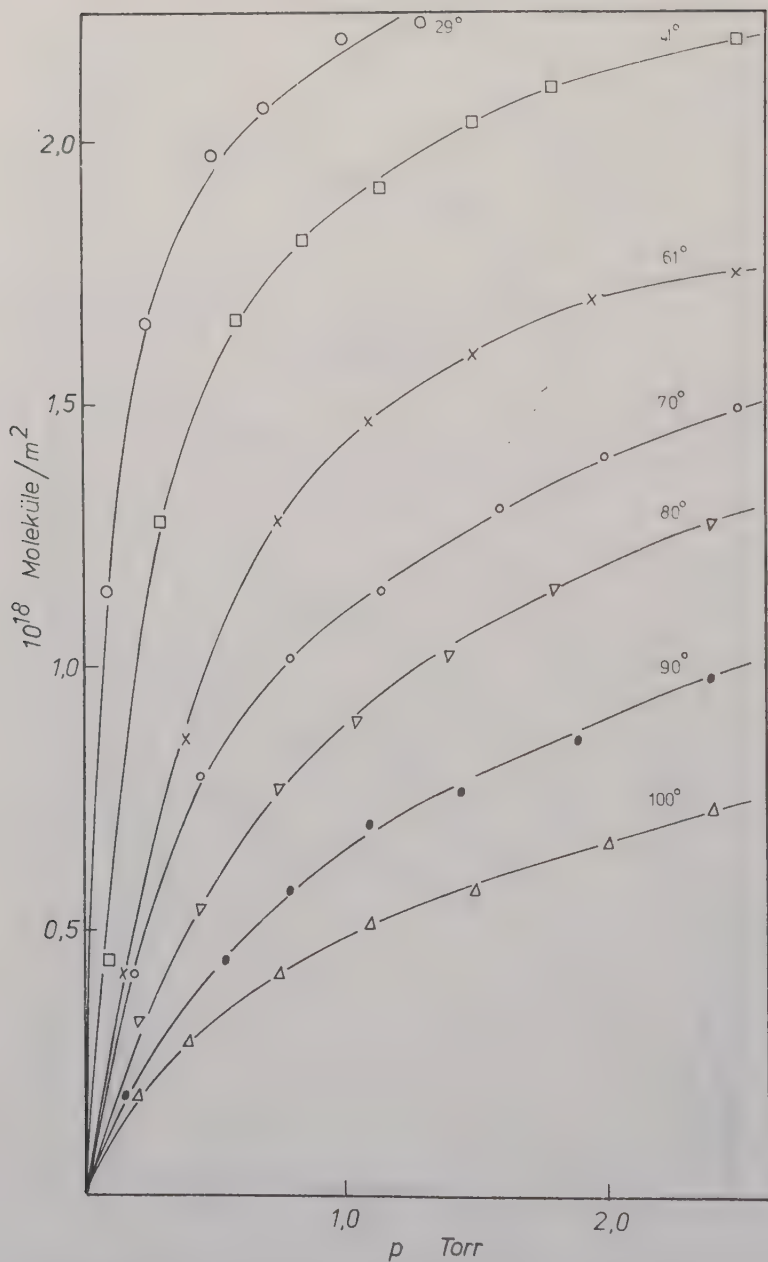


Abb.13: Adsorptionsisothermen von 224 TMP an SiO₂(700°C)

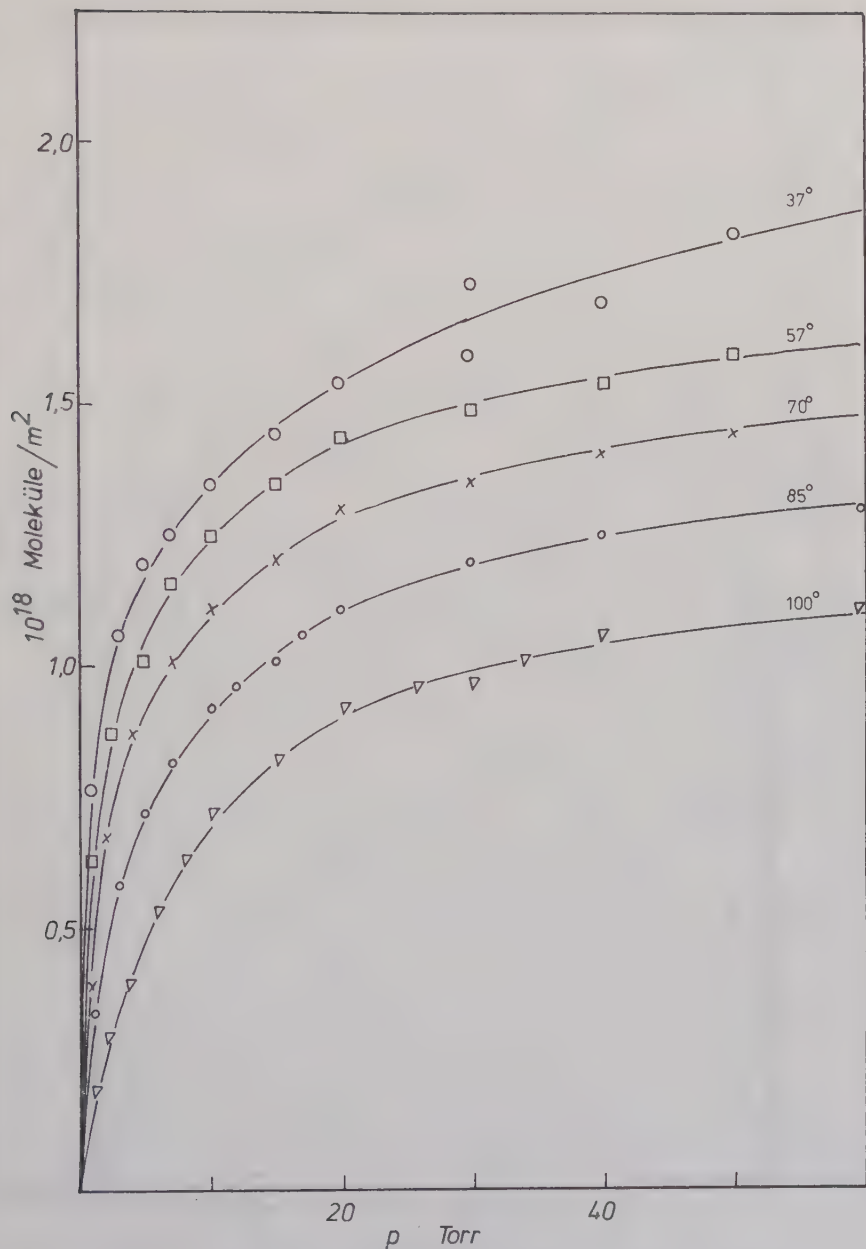


Abb.14: Adsorptionsisothermen von DPX an SiO_2 (200°C)

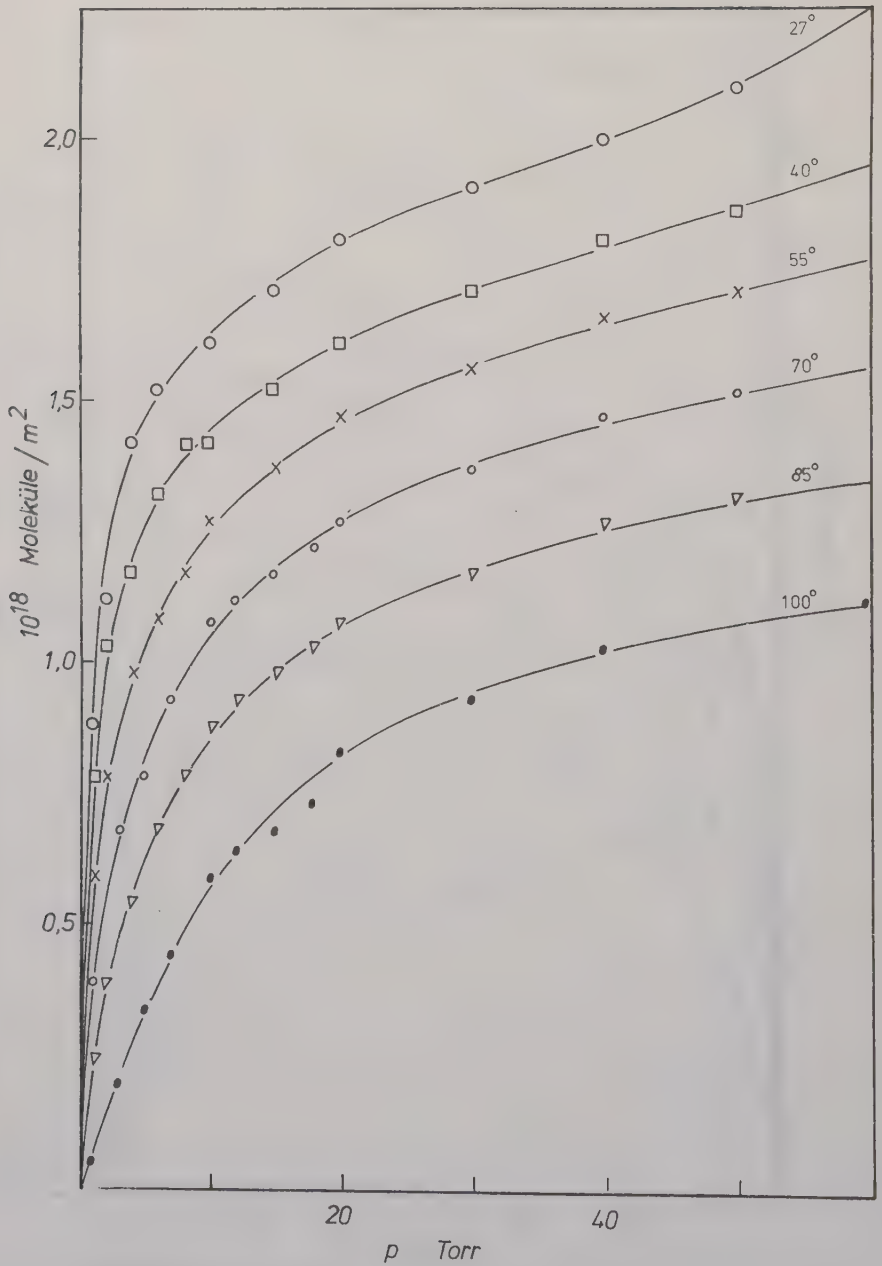


Abb.15: Adsorptionsisothermen von DPA an SiO_2 (500°C)

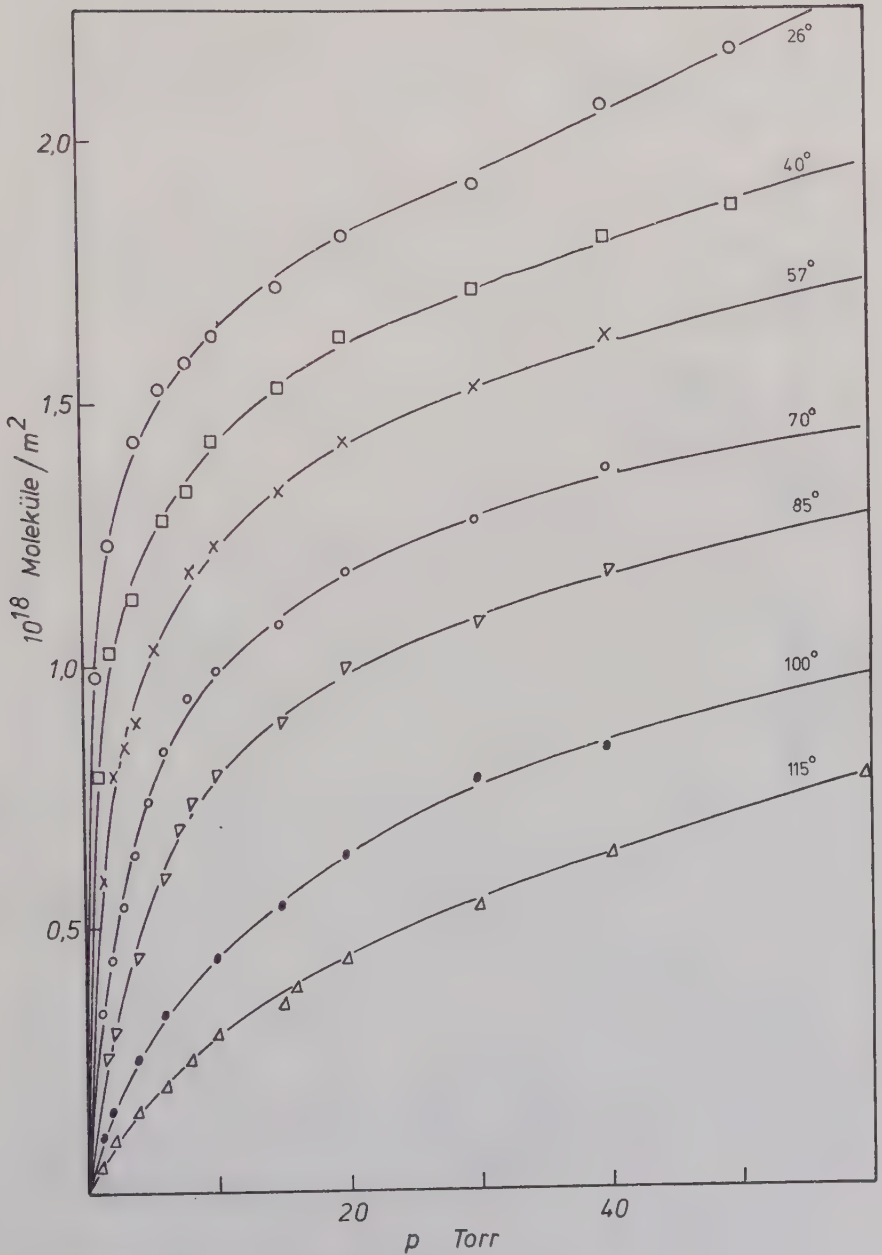


Abb.16: Adsorptionsisothermen von DPÄ an SiO₂ (700°C)

Die Monoschichtmenge x_m wurde daher über den Platzbedarf A_m bestimmt, der nach Emmett (50) aus der Dichte ρ des Adsorptivs in seiner flüssigen Phase berechnet werden kann:

$$A_m = 1,091 (M/\rho N)^{2/3} \quad (m^2) \quad (25)$$

Dabei ist M das Molekulargewicht und N die Loschmidtsche Zahl. Für die verschiedenen Adsorptive ergaben sich die in Tab.2 zusammengestellten Werte.

Tab.2: Platzbedarf A_m und Monoschichtmenge x_m der einzelnen Adsorptive

t-BuOH	$A_m = 32,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$	$x_m = 3,1 \cdot 10^{18} \text{ Molek/m}^2$
224 TMP	$A_m = 44,6 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$	$x_m = 2,2 \cdot 10^{18} \text{ Molek/m}^2$
DPÄ	$A_m = 41,6 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$	$x_m = 2,4 \cdot 10^{18} \text{ Molek/m}^2$

Der Verlauf der Isothermen ist nach der BET-Klassifikation vom Typ II (51). Bei einer rein qualitativen Betrachtung der Isothermenscharen fällt auf, daß für t-BuOH/SiO₂(700°C) und für 224 TMP/SiO₂ und DPÄ/SiO₂ bei allen Ausheiztemperaturen die Isothermen bei höheren Adsorptionstemperaturen flacher verlaufen. Um diese Erscheinung genauer zu erfassen, wurden Isobaren für 200°C und 700°C Ausheiztemperatur gezeichnet (Abb.17,18). Für t-BuOH/SiO₂(200°C) ist der Verlauf der Isobaren stetig, während bei 700°C Ausheiztemperatur die Isobaren unstetig verlaufen mit einem Knick bei ca. 60-70°C Adsorptionstemperatur. Bei den anderen beiden Systemen tritt dieser Knick bei beiden Ausheiztemperaturen auf.

Dieses Ergebnis deutet auf eine von Ausheiz- und Adsorptionstemperatur und von der Art des Adsorptivs abhängige Änderung in der adsorbierten Phase hin.

Weiterhin auffallend ist, daß bei allen Adsorptiven, unabhängig von der Ausheiztemperatur, die Anzahl der adsorbierten Moleküle bei vergleichbaren Adsorptionstemperaturen etwa gleich ist. Abb.19 zeigt dies für das System t-BuOH/SiO₂.

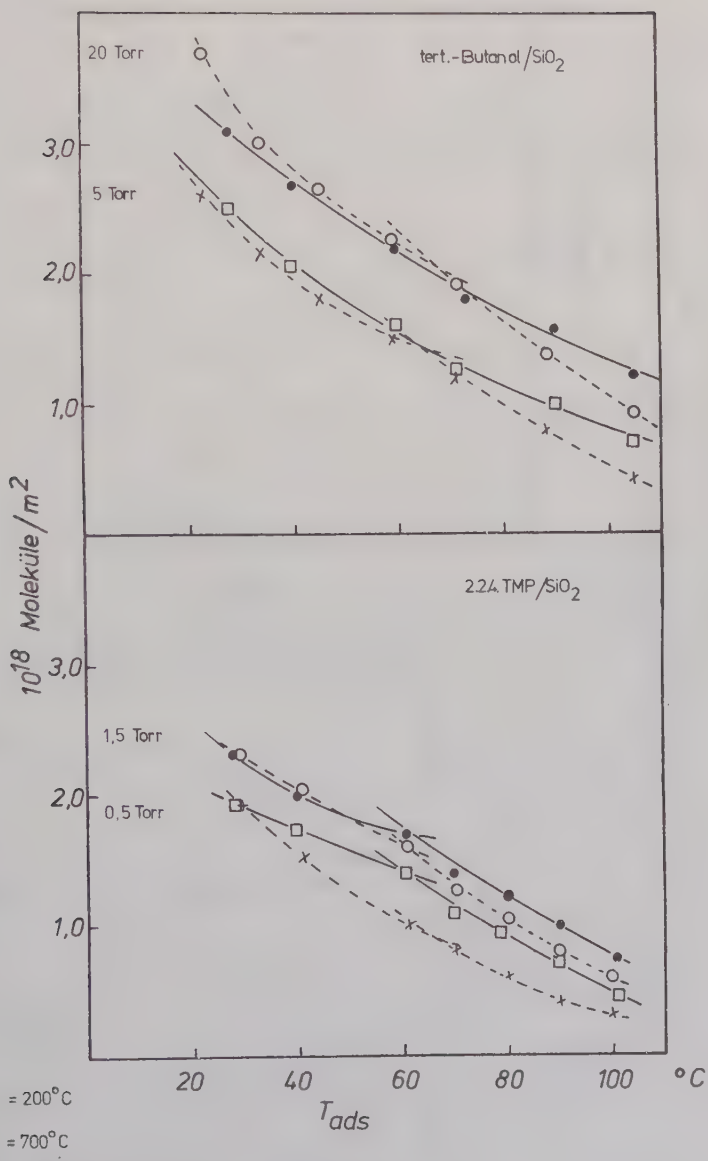


Abb.17: Anzahl der adsorbierten Moleküle in Abhängigkeit von der Adsorptionstemperatur,
 Parameter: Adsorptionsgleichgewichtsdruck

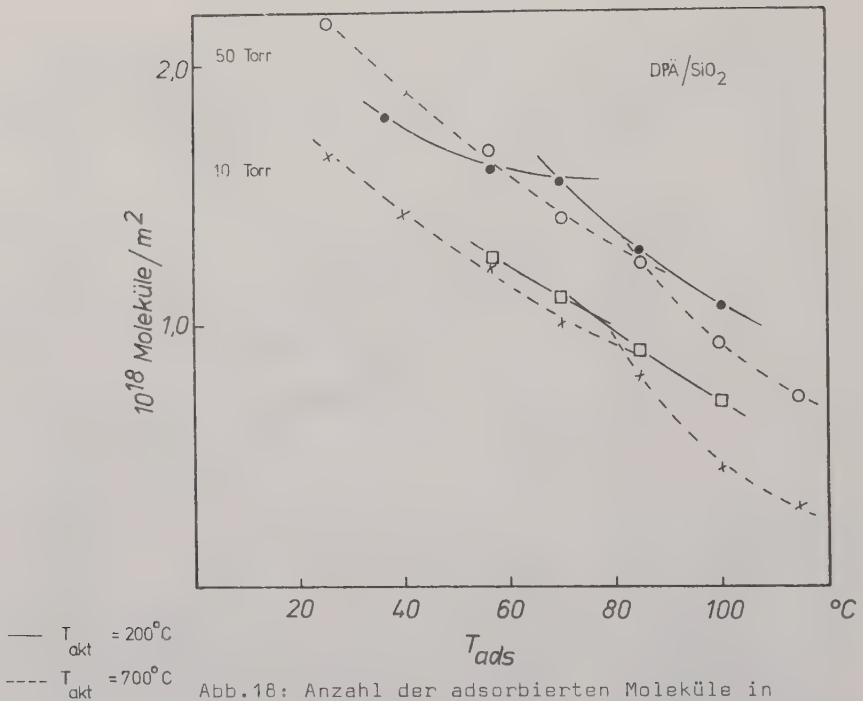


Abb.18: Anzahl der adsorbierten Moleküle in Abhängigkeit von der Adsorptionstemperatur
Parameter: Adsorptionsgleichgewichtsdruck

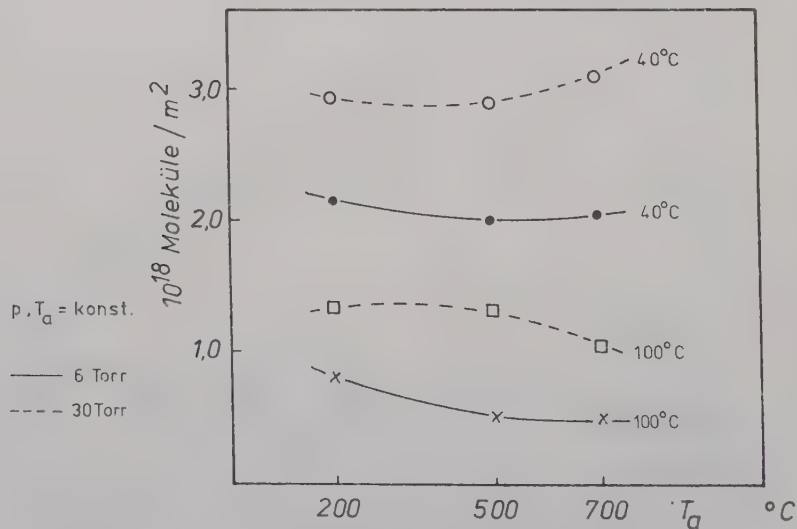


Abb.19: t-BuOH/SiO₂, Anzahl der adsorbierten Moleküle in Abhängigkeit von der Ausheiztemperatur
Parameter: Adsorptionstemperatur

Wie Abb.7 zeigt, sind bei 700°C Ausheiztemperatur nur noch maximal $1,9 \cdot 10^{18}$ OH/m² an der Oberfläche vorhanden, bei einer theoretischen Monoschichtmenge von $3,1 \cdot 10^{18}$ Molekülen/m² t-BuOH, die bei der Adsorption auch erreicht wird. Der Alkohol muß also entweder Cluster bilden oder an anderen Zentren als OH-Gruppen adsorbiert werden. Dies gilt analog für die anderen Adsorptive.

Um aus der Isothermengestalt Aussagen über die Dynamik der adsorbierten Schicht zu erhalten, wurden verschiedene theoretische Isothermengleichungen auf die experimentellen Isothermen angewandt. Als Modelle wurden benutzt:

1. die Volmer-Gleichung für mobile Adsorption ohne laterale Wechselwirkung,
2. die Hill-DeBoer-Gleichung für mobile Adsorption mit lateraler Wechselwirkung,
3. die Langmuir-Gleichung für lokalisierte Adsorption ohne laterale Wechselwirkung,
4. die Fowler-Guggenheim-Gleichung für lokalisierte Adsorption mit lateraler Wechselwirkung.

Die Darstellung der gemessenen Isothermen in der Linearform der Modellisothermen ergab leider in keinem der Fälle eine Gerade. Die Abweichungen waren größtenteils beträchtlich. Dies läßt sich damit erklären, daß die Modellisothermen auf der Annahme energetisch homogener Oberflächen beruhen (46). Wie bereits im Oberflächenmodell von Siliziumdioxid (Abschnitt 4) erwähnt, ist die Oberfläche im vorliegenden Fall energetisch heterogen und enthält verschiedene Arten von Adsorptionszentren. Die Adsorptionsisothermen können daher mit diesen idealisierten Modellen nicht beschrieben werden.

Weitere Modellrechnungen, etwa mit dem Ross-Olivier-Modell (46), das die Oberflächenheterogenität als Parameter berücksichtigt, wurden nicht angestellt, da sie sehr umfangreich sind und für die Fragestellung der Arbeit wenig direkte Hinweise liefern.

Um Aussagen über die Energetik der Adsorption machen zu können, wurden im folgenden Abschnitt die isosteren Adsorptionswärmen aus den Isothermenscharen berechnet.

5.3. Isostere Adsorptionswärmen an Siliziumdioxid

Die Adsorption ist bei den untersuchten Alkoholen und dem Äther völlig reversibel. Es ist daher möglich, Adsorptionswärmen zu berechnen. Die isostere Adsorptionswärme q_{st} ist durch die Gl.7 definiert und kann nach

$$q_{st} = -R \left(\partial \ln p / \partial \frac{1}{T} \right)_{\theta} \quad (26)$$

berechnet werden. Aus den Adsorptionsisothermen kann man die Temperaturabhängigkeit des Drucks p bei konstanter Belegung θ direkt entnehmen. Trägt man $\ln p$ gegen $1/T$ bei verschiedenen Belegungen an, so kann man aus der Steigung der Geraden nach Gl.26 die isostere Adsorptionswärme bestimmen. Abb.20 zeigt als Beispiel eine solche Darstellung für Diisopropyläther an SiO_2 (700°C). Die Belegung ist in 10^{18} Molekülen/ m^2 angegeben.

Abweichend vom Normalfall treten in Abb.20 für jede Belegung zwei Geraden auf mit verschiedener Steigung. Diese Änderung in der Steigung der Geraden tritt oberhalb von etwa 70°C Adsorptionstemperatur ein. Ähnlich verhalten sich die $\ln p$ - $1/T$ Darstellungen der anderen Systeme. Dies bedeutet nun, daß bei gleicher Belegung zwei verschieden große Adsorptionswärmen auftreten, abhängig vom jeweiligen Adsorptionstemperaturbereich.

Abb.21-23 zeigen die isosteren Adsorptionswärmen in Abhängigkeit von der Belegung für alle untersuchten Systeme und Ausheiztemperaturen.

Bei der Adsorption von $t\text{-BuOH}$ an SiO_2 (200°, 500°C) tritt nur ein Zweig der Adsorptionswärme auf. Von 9-10 kcal/Mol bei einer Belegung von $0,2 \cdot 10^{18}$ Molekülen/ m^2 steigt q_{st} mit zunehmender Adsorption auf Werte von 14-15 kcal/Mol bei einer Belegung von $2,3 \cdot 10^{18}$ Molekülen/ m^2 an. Die Anfangswerte liegen im Bereich der Kondensationswärme von 9,8 kcal/Mol. Sie deuten auf die Bildung von 1-2 H-Brücken pro Molekül hin, wenn man eine H-Brücke mit 4-6 kcal/Mol veranschlagt. Das Ansteigen von q_{st} mit höherer Belegung könnte auf Beiträge einer stärkeren Wechselwirkung der Moleküle mit der Oberfläche als über H-Brückenbindungen hinweisen.

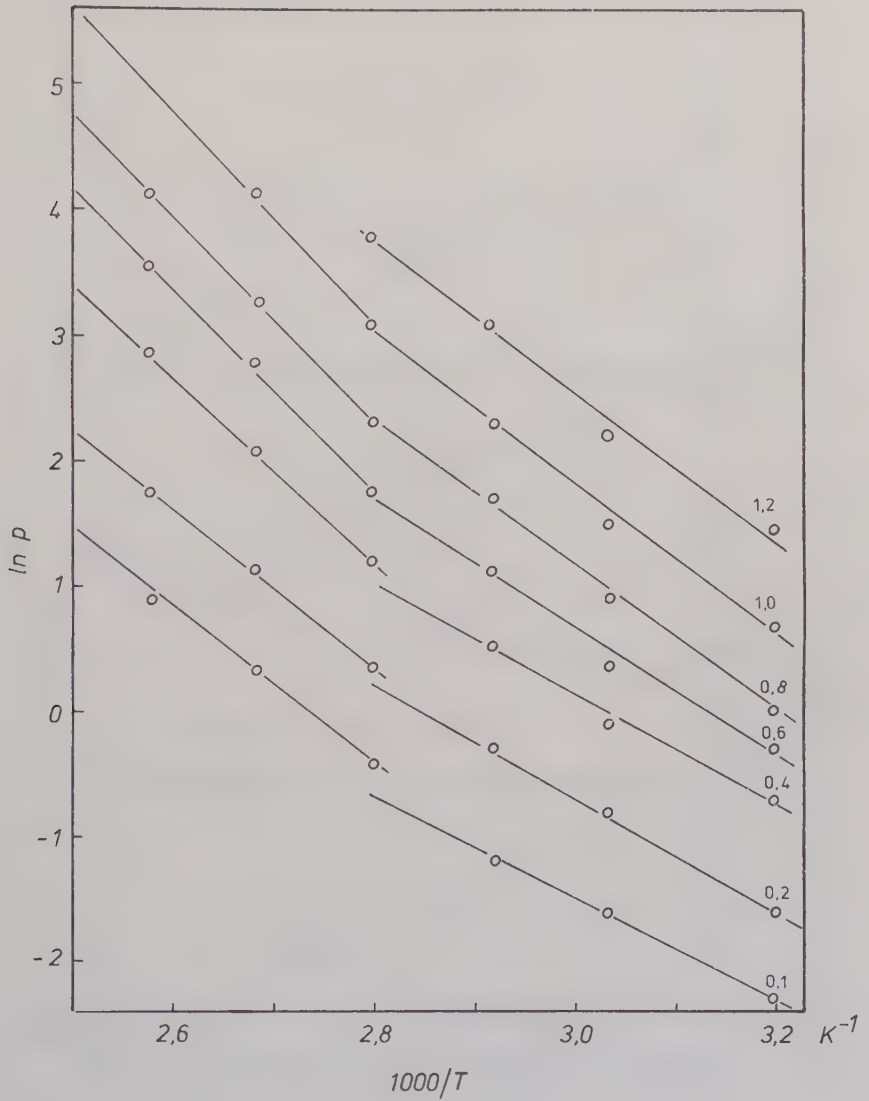


Abb.20: $\ln p - 1/T$ Darstellung von DPÄ an SiO_2 (700°C) für verschiedene Belegungen.

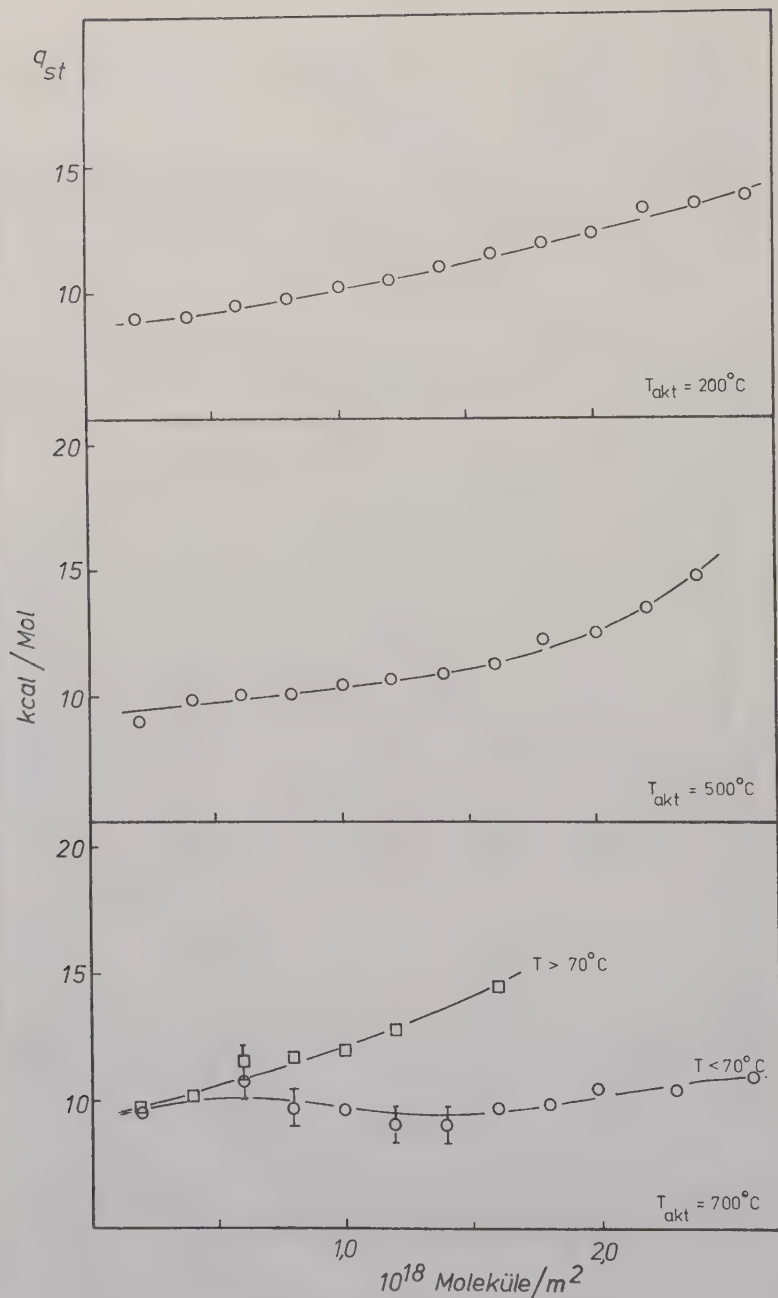


Abb.21: Belegungsabhängigkeit der Adsorptionswärme von t-BuOH an SiO_2 .

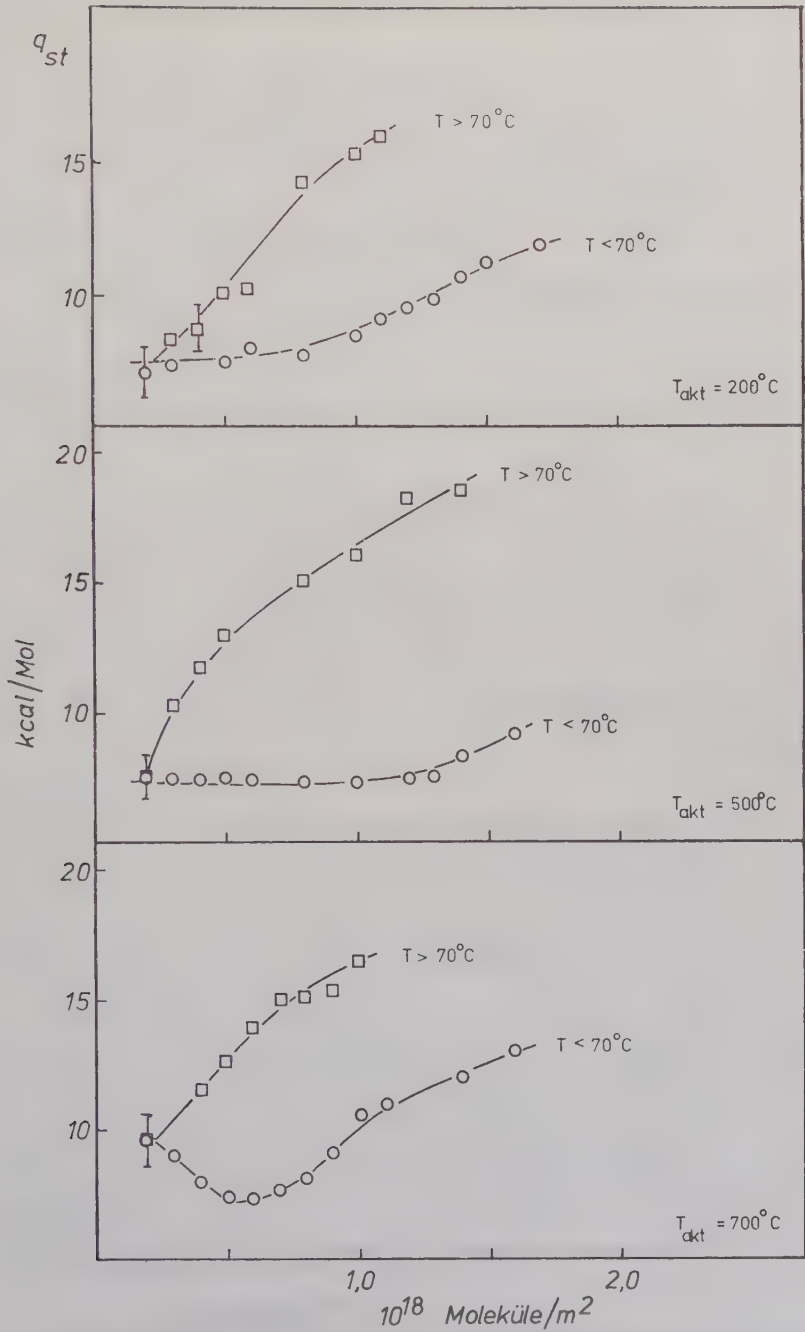


Abb.22: Belegungsabhängigkeit der Adsorptionwärme von 224TMP an SiO₂

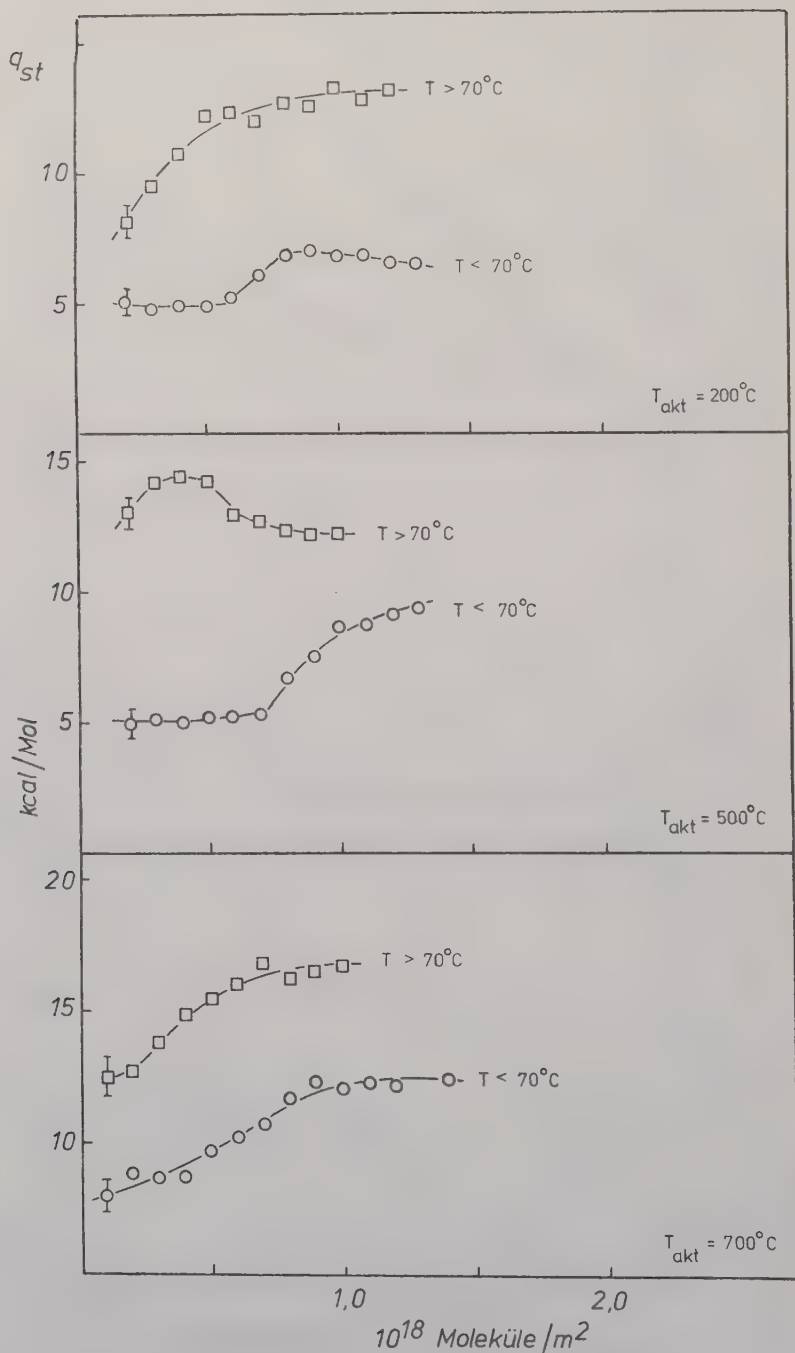


Abb.23: Belegungsabhängigkeit der Adsorptionwärme von DPÄ an SiO_2 .

Bei 700°C Ausheiztemperatur spaltet die Adsorptionswärme in zwei Äste auf. Für Adsorptionstemperaturen unter 70°C liegen die Werte von q_{st} bei 10 kcal/Mol und zeigen nahezu keine Abhängigkeit von der Belegung. Oberhalb 70°C Adsorptionstemperatur steigt die Adsorptionswärme bereits bei Belegungen von $1,5 \cdot 10^{18}$ Molekülen/m² auf 15 kcal/Mol an.

Dieses Verhalten zeigt entweder die Bildung von 3 H-Brücken pro Molekül an der Oberfläche oder in Clustern an, wobei das Alkoholmolekül als Donator und Akzeptor fungiert, oder die Bildung einer Adsorptionsstruktur an anderen Zentren als OH-Gruppen, die eine höhere Adsorptionswärme liefert als H-Brückenbindungen.

Bei der Adsorption von 224TMP an SiO₂ spaltet die Adsorptionswärme bei allen Ausheiztemperaturen in zwei Äste auf, wieder jeweils für Adsorptionstemperaturen unter bzw. über 70°C. Für $T_{ads} < 70^\circ C$ steigt die Adsorptionswärme langsam von 7-8 kcal/Mol bei einer Belegung von $0,2 \cdot 10^{18}$ Molekülen/m² auf 10-13 kcal/Mol bei einer Belegung von $1,5 \cdot 10^{18}$ Molekülen/m². Auch hier dürften, wie bei der Adsorption von t-BuOH, zunächst 1-2 H-Brücken pro Molekül gebildet werden und bei höheren Belegungen Beiträge einer stärkeren Bindung der Moleküle an die Oberfläche hinzukommen.

Oberhalb 70°C Adsorptionstemperatur steigt q_{st} wesentlich steiler an auf Werte über 15 kcal/Mol. Offensichtlich ist die oben postulierte Adsorptionsstruktur mit höheren Adsorptionswärmen bei der Adsorption dieses Alkohols begünstigt. Die Ausbildung von Clustern ist wegen der starken sterischen Hinderung dieses Alkohols unmöglich.

Die Adsorption von DPÄ ergibt ebenfalls für alle Ausheiztemperaturen zwei Äste der Adsorptionswärme. Im Vergleich mit der Adsorption der beiden Alkohole fällt auf, daß die beiden Äste der Adsorptionswärme bei kleinen Belegungen nicht zusammenfallen, sondern getrennt verlaufen.

Bei Adsorptionstemperaturen unter 70°C und Ausheiztemperaturen von 200° und 500°C steigt die Adsorptionswärme von 5 kcal/Mol mit zunehmender Belegung langsam auf Werte von

7 bzw. 9 kcal/Mol an, was auf die Bildung von zunächst einer H-Brücke/Molekül und bei höheren Belegungen von 1-2 H-Brücken, oder auf Beiträge einer stärkeren Bindung an die Oberfläche hinweist. Bei 700°C Ausheiztemperatur steigt q_{st} von 8 auf 12 kcal/Mol mit zunehmender Belegung an. Diese Werte ergeben sich entweder aus der Bildung von 1-2 H-Brücken pro Molekül, oder aus der Bildung der oben angedeuteten Adsorptionsstruktur an Zentren, die nicht von OH-Gruppen gebildet werden. Clusterbildung und die Bildung von 3 H-Brücken pro Molekül scheiden aus, da der Äther keine H-Brückendonatoreigenschaften besitzt.

Bei Adsorptionstemperaturen oberhalb 70°C und 200°C Ausheiztemperatur nimmt die Adsorptionswärme schnell von 8 auf 12-13 kcal/Mol zu. Vermutlich werden hier zunächst 2 H-Brücken/Molekül gebildet, oder es liegt bereits neben H-Brückenbildung Adsorption an "aprotonischen" Zentren vor. Bei 500°C und 700°C Ausheiztemperatur liegen die Adsorptionswärmen bei 13-15 kcal/Mol und darüber. Unter diesen Bedingungen ist wegen der geringen OH-Gruppendichte an der Oberfläche die gleichzeitige Adsorption an OH-Gruppen und "aprotonischen" Zentren sehr wahrscheinlich. Die relative Verteilung dieser beiden Adsorptionsformen bedingt dann die Höhe der Adsorptionswärme.

Die in den Adsorptionswärmen beobachtete Erscheinung, daß zwei Äste auftreten mit einer Grenztemperatur von 70°C, stimmt mit den Ergebnissen der Isobarendarstellung in Abb.17,18 überein. Dort trat ebenfalls eine Unstetigkeit bei ca. 70°C Adsorptionstemperatur auf. Wie in den Adsorptionswärmen trat dieser Effekt bei der Adsorption von t-BuOH nur bei 700°C Ausheiztemperatur auf, für die Adsorption von 224TMP und DPÄ dagegen bei allen Ausheiztemperaturen. Dies ist ein weiterer Hinweis dafür, daß durch Adsorptions- und Ausheiztemperatur und durch die Art des Adsorptivs die Adsorptionsstruktur bestimmt wird.

5.4. Adsorptionsentropien an Siliziumdioxid

Im vorhergehenden Abschnitt wurde die Adsorptionswärme berechnet, die nur einen Mittelwert der Enthalpie der einzelnen Adsorptionsformen liefert. In diesem Abschnitt wird die Adsorptionsentropie berechnet. Sie liefert Hinweise auf das dynamische Verhalten der adsorbierten Schicht.

Die integrale Änderung der Entropie bei der Adsorption $-\Delta S^{\text{ads}}$ wird experimentell bestimmt durch Gl.11:

$$-\Delta S^{\text{ads}} = RT(\partial \ln p / \partial T)_{\phi}$$

und der Spreitungsdruck ϕ durch Gl.13:

$$\phi = \text{const.} \int_0^p \frac{\theta}{p} dp.$$

Der Spreitungsdruck ϕ wird berechnet aus einer $\theta/p - p$ Darstellung, indem man das Integral graphisch nach der Trapezregel löst. Ein Problem dabei ist, daß θ/p für kleine p sehr groß wird und die Beiträge zum Spreitungsdruck in diesem Bereich am größten sind. Vom kleinsten gemessenen p -Wert bis $p=0$ muß daher in geeigneter Weise extrapoliert werden. Im vorliegenden Fall wurden die beiden kleinsten gemessenen θ/p -Werte linear extrapoliert.

Aus einer Darstellung des Spreitungsdrucks in ϕ - p Kurven kann die Temperaturabhängigkeit von $\ln p$ bei konstantem ϕ bestimmt werden und aus $\ln p - T$ Diagrammen wird dann nach Gl.11 die Entropie errechnet. Die Spreitungsdruckabhängigkeit von $-\Delta S$ wird über die ϕ - p - θ Verknüpfung in Belegungsabhängigkeit umgerechnet.

Um aus den experimentell gewonnenen Werten Aussagen über die Dynamik der Adsorption machen zu können, wurden Adsorptionsmodelle für mobile und lokalisierte Adsorption gerechnet.

Nach Gl.14 setzt sich die gesamte Standardentropieänderung $-\Delta S_s^{\text{ads}}$ zusammen aus den Entropieänderungen der Translation, der Rotation und der Vibration:

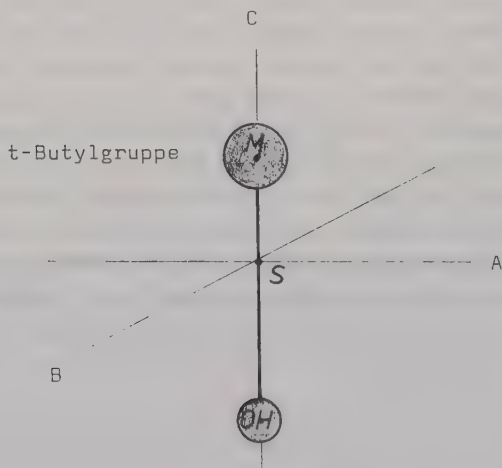
$$-\Delta S_s^{\text{ads}} = -\Delta S^{\text{tr}} - \Delta S^{\text{rot}} + S^{\text{vib}}.$$

Die Entropiebeiträge der Translation wurden nach Gl.18 für mobile Adsorption (Verlust eines Freiheitsgrads der Translation) und nach Gl.19 für lokalisierte Adsorption (Verlust aller Translationsfreiheitsgrade) für alle Adsorptive berechnet.

Zur Berechnung der Rotationsbeiträge nach Gl.20 mußten für die verschiedenen Moleküle vereinfachende Annahmen über die räumliche Verteilung der Massen der Molekülgruppen gemacht werden, um die Trägheitsmomente zu berechnen. Dabei blieben innere Rotationen der Moleküle unberücksichtigt.

Für t-BuOH wurde der Verlust von Rotationsfreiheitsgraden um die Drehachsen A, B und C berechnet (Abb.24).

Abb.24: Molekülmodell von t-BuOH zur Berechnung der Trägheitsmomente



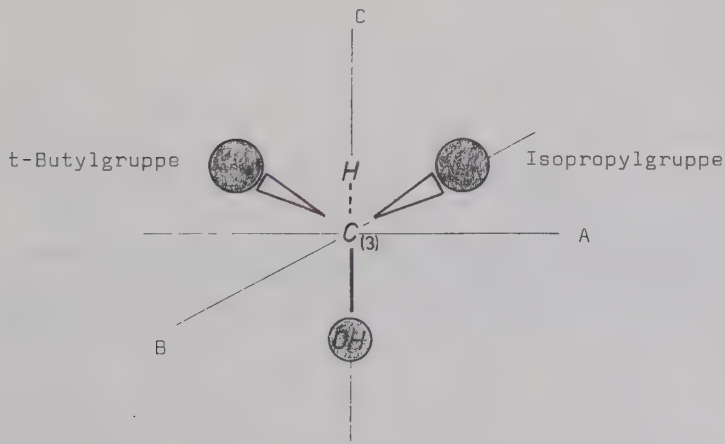
Zur Berechnung der Trägheitsmomente I_A und I_B der Rotation um die Achsen A und B wird die Masse der t-Butylgruppe im Schwerpunkt M des durch die t-Butylgruppe gebildeten Tetraeders vereinigt angenommen. Die Masse der OH-Gruppe sei im Sauerstoffatom vereinigt. Die Rotationsachsen des so gebildeten Hantelmodells schneiden sich im Schwerpunkt S des Moleküls. Aus dem C-O Abstand von $1,43 \text{ \AA}$ (52) und dem C-C Abstand von $1,54 \text{ \AA}$ (52) lassen sich die Abstände der einzelnen Massen von den Drehachsen berechnen.

Die Werte für die beiden Trägheitsmomente um die Drehachsen A und B sind gleich und betragen $9,2 \cdot 10^{-39} \text{ g cm}^2$.

Zur Berechnung des Trägheitsmoments I_C um die Drehachse C wurden nur die Massen der Methylgruppen herangezogen, da die Massen der restlichen Atome auf der Drehachse liegen und der Beitrag des Protons der OH-Gruppe vernachlässigt werden kann. Der berechnete Wert von I_C beträgt $5,3 \cdot 10^{-39} \text{ g cm}^2$. Der Symmetriefaktor in Gl.20 wurde wie bei den anderen Molekülen mit $\alpha=1$ angenommen.

Für 224TMP wurde wie bei t-BuOH der Verlust von Rotationsfreiheitsgraden um die Drehachsen A,B und C berechnet (Abb.25).

Abb.25: Molekülmodell von 224TMP zur Berechnung der Trägheitsmomente



Da bei dem komplizierten Alkoholmolekül 224TMP der Molekülschwerpunkt geometrisch nur sehr schwer zu bestimmen ist, wurde der Schnittpunkt der Drehachsen in das $C_{(3)}$ -Atom des Moleküls gelegt. Weiterhin wurden die Massen der t-Butylgruppe und der Isopropylgruppe in den Schwerpunkt der durch sie gebildeten Tetraeder gelegt mit gleichem Abstand vom $C_{(3)}$ -Atom. Die Masse des Wasserstoffatoms am $C_{(3)}$ -Atom blieb wegen ihres zu geringen Beitrags unberücksichtigt. Die Masse der OH-Gruppe sei im Sauerstoffatom vereinigt. Aus den C-C und C-O Abständen (siehe t-BuOH) und dem Tetraederwinkel von $109^\circ(52)$ konnten die Abstände der einzelnen Massen von den Drehachsen errechnet werden.

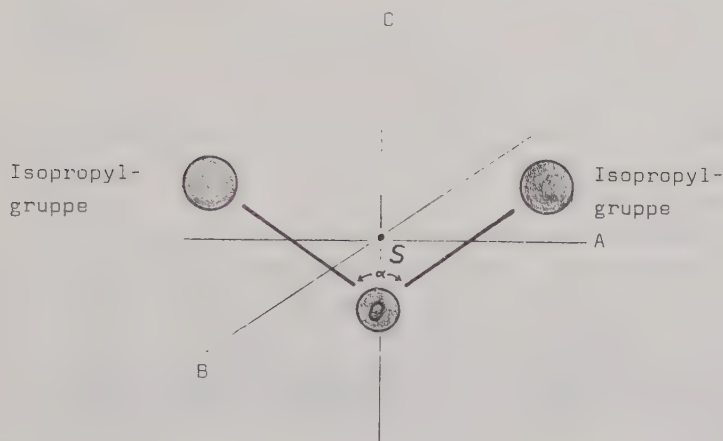
Diese starken Vereinfachungen in der Geometrie des Moleküls wirken sich auf den Wert der Rotationsentropie nur gering aus. Zur Abschätzung des Fehlers wurden die aus dem Modell abgeleiteten Abstände der Massen von den Drehachsen A und B um jeweils 50% verändert, also weit über den Fehler hinaus, der durch die vereinfachenden Annahmen entstehen kann. Die Werte der Rotationsentropie wurden dadurch nur um ca. 5% verändert. Die berechneten Trägheitsmomentelagen bei $32 \cdot 10^{-39} \text{ g cm}^2$ für I_A und I_B . Die vereinfachende Annahme, daß die Trägheitsmomente I_A und I_B gleich sind, scheint mir aus der oben durchgeführten Abschätzung des Fehlers zulässig.

Zur Berechnung des Trägheitsmoments I_C um die Drehachse C wurden nur die Massen der t-Butylgruppe und der Isopropylgruppe berücksichtigt, da die Masse der OH-Gruppe auf der Drehachse liegend angenommen werden kann. Der Werte von I_C berechnete sich zu $I_C = 12 \cdot 10^{-39} \text{ g cm}^2$.

Für DPÄ wurde, wie für die beiden Alkoholmoleküle, der Verlust von Rotationsfreiheitsgraden um die in Abb.26 dargestellten Drehachsen A, B und C berechnet.

Vereinfachend wurde auch bei diesem Molekül angenommen, daß die Massen der Isopropylgruppen im Schwerpunkt des durch sie gebildeten Tetraeders liegen.

Abb.26: Molekülmodell von DPÄ zur Berechnung der Trägheitsmomente



Die Drehachsen sollen sich im Schwerpunkt S des Moleküls schneiden. Der Schwerpunkt wurde aus dem Modell für die Rotation um die Drehachse A berechnet. Aus dem C-O Abstand von $1,46 \text{ \AA}$ (52) und dem Winkel α von 111° (52) konnten die Abstände der einzelnen Massen von den Drehachsen berechnet werden. Die Berechnung der Trägheitsmomente ergab folgende Werte: $I_A = 1,6 \cdot 10^{-39} \text{ g cm}^2$, $I_B = 22 \cdot 10^{-39} \text{ g cm}^2$, $I_C = 20 \cdot 10^{-39} \text{ g cm}^2$.

Nach der für das 224TMP Molekül durchgeführten Fehlerabschätzung liegen auch die Fehler, die durch die vereinfachten Annahmen beim DPÄ Molekül auftreten, innerhalb der dort angegebenen Grenze für die Entropiewerte.

Zur Berechnung der Beiträge der Schwingungsentropie S_a^{vib} nach Gl.21 benötigt man die Frequenz ν , mit der das Molekül im adsorbierten Zustand zur Oberfläche schwingt. Die Schwingungsfrequenz kann nach Hill (53) aus der Bindungsenergie D berechnet werden:

$$\nu = \frac{a}{\pi} (D/2m)^{1/2} \quad (27)$$

$\bar{m}$ ist die reduzierte Masse und a der Koeffizient der der Gl.27 zugrundeliegenden Morsefunktion. Für viele untersuchte Stoffe liegen seine Werte zwischen 1,9 und 3,1 $1/\text{\AA}$ (53). Für die Berechnungen ist für a ein mittlerer Wert von 2,5 $1/\text{\AA}$ eingesetzt. Die Bindungsenergie D läßt sich aus den experimentell ermittelten Adsorptionswärmen ableiten mit $D=q_{st}$ bei $\theta=0$ (46). Für alle Adsorptive wurde dieser Werte durch Extrapolation der experimentellen Werte von q_{st} gewonnen und damit die Schwingungsfrequenz ν berechnet.

Für DPÄ ergaben sich jeweils zwei Werte für die einzelnen Ausheiztemperaturen, da die beiden Äste der Adsorptionswärme für sehr kleine Belegungen nicht zusammenfallen, wie bei $t\text{-BuOH}$ und 224TMP.

In Tab.3 sind die berechneten Schwingungsfrequenzen für die verschiedenen Adsorptive und Ausheiztemperaturen zusammengestellt.

Tab.3: Schwingungsfrequenz ν der Moleküle in Abhängigkeit von der Ausheiztemperatur in 10^{12} sec^{-1} .

T_a	200°C	500°C	700°C
$t\text{-BuOH}$	4,01	4,12	4,12
224TMP	2,94	2,76	3,11
DPÄ	2,55	2,55(3,51)	3,22(4,03)

Die in Klammer gesetzten Werte für DPÄ ergaben sich aus dem Ast der Adsorptionswärme für Adsorptionstemperaturen über 70°C.

In Tab.4 sind die Ergebnisse der Modellrechnungen zusammengefaßt für die einzelnen Beiträge der Translation, der Rotation und der Vibration zur integralen Standardentropieänderung nach Gl.14.

Tab.4: Beiträge zur Standardentropieänderung $-\Delta S^{\text{ads}}$ in cal/grd Mol

Adsorptiv	t-BuOH		224TMP		DPA	
	60°C	90°C	60°C	90°C	57°C	85°C
T_{ads}						
$-\Delta S_{\text{s}}^{\text{tr}}(\text{mob})$	12,3	12,4	12,8	12,9	12,6	12,7
$-\Delta S_{\text{s}}^{\text{tr}}(\text{lok})$	39,4	39,8	41,0	41,5	40,3	40,7
$-\Delta S^{\text{rot}}(2)$	15,2	15,3	17,6	17,8	17,8	18,0
$-\Delta S^{\text{rot}}(3)$					25,0	25,2
$S_{\text{a}200}^{\text{vib}}(\text{mob})$	3,1		3,9	4,4	4,0	4,1
$S_{\text{a}500}^{\text{vib}}(\text{mob})$	3,2		3,8	4,0	4,0	3,5
$S_{\text{a}700}^{\text{vib}}(\text{mob})$	3,2	3,6	3,6	3,8	3,5	3,2

Die Werte von $S^{\text{vib}}_{\text{a}}(\text{lok})$ berechnen sich nach Gl.22 aus $S^{\text{vib}}_{\text{a}}(\text{mob})$ mit $S^{\text{vib}}_{\text{a}}(\text{lok}) = 3 S^{\text{vib}}_{\text{a}}(\text{mob})$.

- $-\Delta S_s^{tr}(\text{mob})$ = Standardentropieänderung der Translation bei mobiler Adsorption
- $-\Delta S_s^{tr}(\text{lok})$ = Standardentropieänderung der Translation bei lokalisierter Adsorption
- $-\Delta S^{rot}(2,3)$ = Entropieänderung bei Verlust von 2 bzw. 3 Freiheitsgraden der Rotation
- $a_T^{S^{vib}(\text{mob})}$ = Schwingungsentropie der adsorbierten Moleküle bei mobiler Adsorption und Ausheiztemperatur T

Aus der Standardentropieänderung $-\Delta S_s^{ads}$ wurde die belegungsabhängige integrale Adsorptionsentropie $-\Delta S^{ads}$ berechnet. Dazu wurde bei mobiler Adsorption die Kongregationsentropie a_s^{sg} nach Gl.23 mit der Standardbelegung θ_s nach Gl.16 berücksichtigt, bei lokalisierter Adsorption die Konfigurationsentropie a_s^{fig} nach Gl. 24 mit der Standardbelegung $\theta_s = 0,5$.

In Abb.27-29 sind die experimentell bestimmten Adsorptionsentropien der untersuchten Systeme dargestellt. Die Kurven der theoretisch berechneten Adsorptionsentropien sind mit unterbrochenen Linien eingezeichnet und mit I - V bezeichnet. Dabei bedeutet:

- I: mobile Adsorption, Verlust von einem Translationsfreiheitsgrad, Erhalt aller Rotationsfreiheitsgrade,
- II: mobile Adsorption, Verlust von zwei Rotationsfreiheitsgraden um die Drehachsen A und B,
- III: lokalisierte Adsorption, Verlust aller Translationsfreiheitsgrade, Erhalt aller Rotationsfreiheitsgrade,
- IV: lokalisierte Adsorption, Verlust aller Translationsfreiheitsgrade und Verlust von zwei Rotationsfreiheitsgraden um die Drehachsen A und B,
- V: lokalisierte Adsorption, Verlust aller Translationsfreiheitsgrade, Verlust von drei Rotationsfreiheitsgraden um die Drehachsen A,B,C.

Die Kurven I und II, bzw. III und V begrenzen jeweils den Bereich der mobilen, bzw. lokalisierten Adsorption. Sie stellen Grenzwerte nach oben, bzw. nach unten dar. Die beiden Bereiche überlappen sich zum Teil.

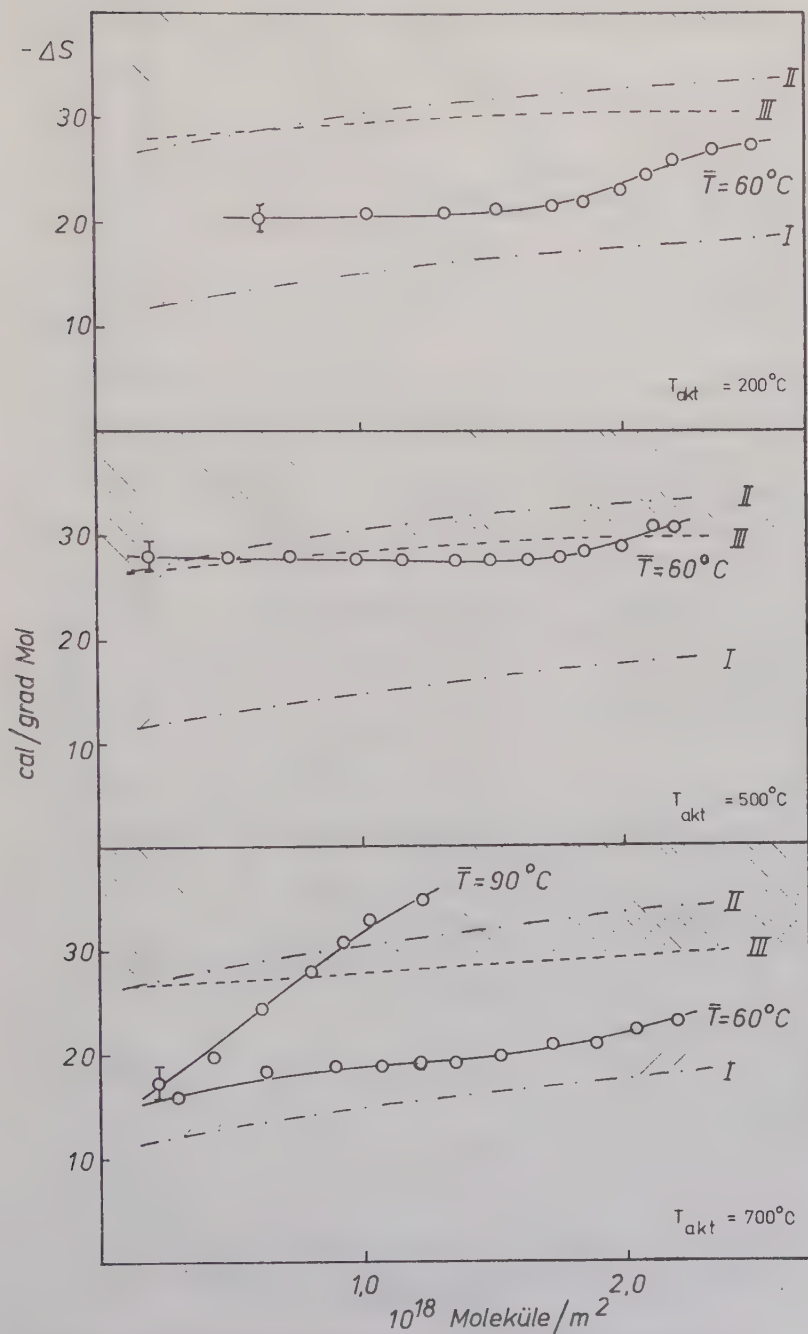


Abb.27: Belegungsabhängigkeit der Adsorptionsentropie von $t\text{-BuOH}$ an SiO_2

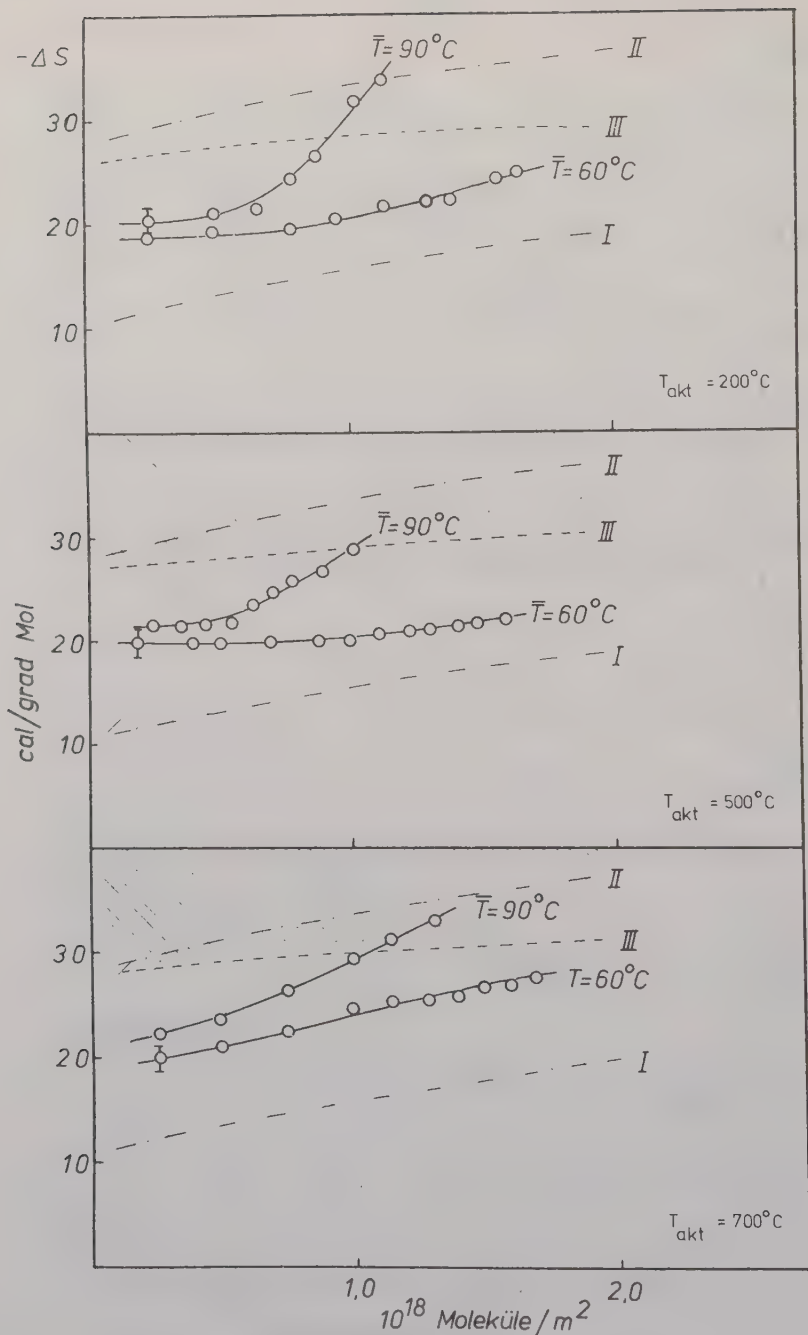


Abb.28: Belegungsabhängigkeit der Adsorptionsentropie von 224TMP an SiO_2

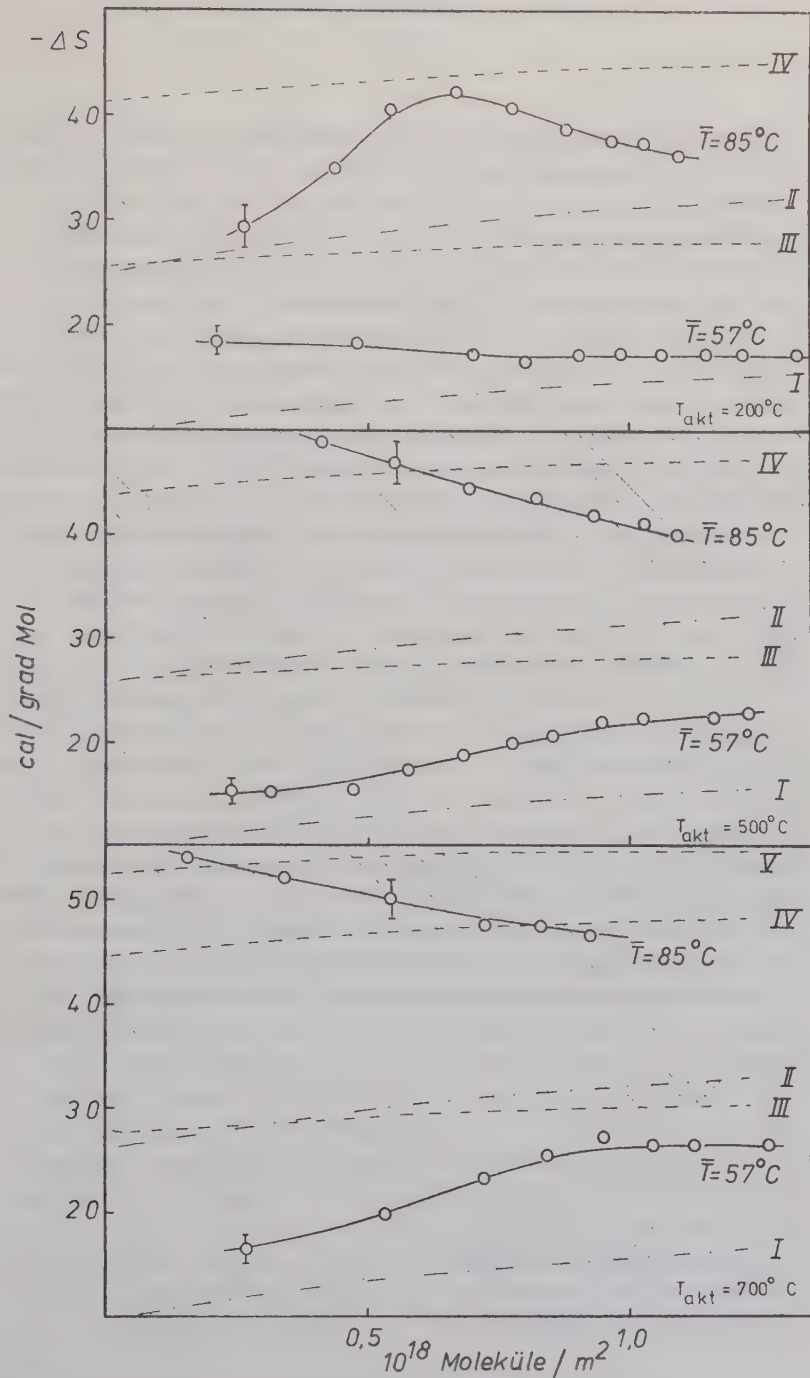


Abb.29: Belegungsabhängigkeit der Adsorptionsentropie von DPÄ an SiO_2

In allen Fällen, in denen die experimentellen Werte der Adsorptionsentropie in zwei Äste aufspalten, wurden für die Kurven II, IV, V die theoretischen Entropiewerte bei einer mittleren Adsorptionstemperatur von 90°C (bei DPÄ 85°C) eingesetzt. In allen anderen Fällen wurde eine mittlere Adsorptionstemperatur von 60°C (bei DPÄ 57°C) benutzt. In der Darstellung der Adsorptionsentropie von DPÄ an SiO_2 in Abb.29 wurde aus Platzgründen die Kurve V bei den Ausheiztemperaturen 200° und 500°C nicht eingezeichnet. Ihre Werte sind stets größer als 50 cal/grd Mol und liegen damit über dem größten vorkommenden experimentellen Wert. Aus denselben Gründen wurde bei t-BuOH in Abb.27 und 224TMP in Abb.28 auf die Kurven IV und V verzichtet, da ihre Werte weit über den experimentellen Werten liegen.

Der Verlauf der in Abb.27-29 gezeigten Adsorptionsentropien ist analog dem der Adsorptionswärmen in Abb.21-23. Es treten ebenfalls abhängig von der Adsorptionstemperatur zwei Äste auf. Die Grenztemperatur liegt auch hier bei ca. 70°C .

Bei der Adsorption von t-BuOH an Siliziumdioxid liegt die Adsorptionsentropie für 200° und 700°C Ausheiztemperatur und bei Adsorptionstemperaturen unter 70°C im Bereich mobiler Adsorption. Bei 500°C Ausheiztemperatur verlaufen die experimentellen Adsorptionsentropien an der Grenze zwischen mobiler und lokalisierter Adsorption. Die Beweglichkeit der Moleküle ist hier stärker gehindert. Bei 700°C Ausheiztemperatur und Adsorptionstemperaturen über 70°C steigen die Adsorptionsentropien mit zunehmender Belegung über den Bereich der mobilen Adsorption hinaus an. Dies bedeutet, daß dabei durch eine stärkere Bindung an die Oberfläche zunehmend die Rotation und die Translation der Moleküle an der Oberfläche gehindert wird. Die Werte für den völligen Verlust von drei Translations- und zwei Rotationsfreiheitsgraden werden jedoch nicht erreicht. Sie liegen für dieses Molekül bei mehr als 40 cal/grd Mol .

Die Adsorptionsentropien von 224TMP an Siliziumdioxid liegen wie bei der Adsorption von t-BuOH für Adsorptionstemperaturen unter 70°C und für alle Ausheiztemperaturen im

Bereich mobiler Adsorption mit geringer Hinderung der Rotation um die Achsen A und B. Bei Adsorptionstemperaturen über 70°C nehmen die Adsorptionsentropien mit der Belegung rasch zu. Das bedeutet, daß unter diesen Bedingungen die Moleküle in ihrer Rotation stärker gehindert sind und wahrscheinlich auch die Translation nicht mehr völlig frei möglich ist.

Wie bei den beiden Alkoholen liegen die Adsorptionsentropien von DPÄ an SiO_2 bei Adsorptionstemperaturen unter 70°C im Bereich mobiler Adsorption. Bei Adsorptionstemperaturen über 70°C liegen die Adsorptionsentropien von kleinen Belegungen an im Bereich lokalisierter Adsorption. Die Maximalwerte nehmen mit der Ausheiztemperatur zu und erreichen bei 700°C Ausheiztemperatur den theoretischen Wert für den Verlust von drei Translations- und drei Rotationsfreiheitsgraden. Das bedeutet, der Äther wird im Vergleich zu den untersuchten Alkoholen bei Adsorptionstemperaturen über 70°C so stark an die Oberfläche gebunden, daß die Moleküle in Ihrer Beweglichkeit sehr stark gehindert sind.

Als Ursache dafür scheiden starke zwischenmolekulare Wechselwirkungen aus, da der Äther keine zwischenmolekularen H-Brücken ausbilden kann.

Die Ergebnisse der thermodynamischen Untersuchungen zeigen deutlich, daß insbesondere bei Adsorptionstemperaturen über 70°C Adsorptionsstrukturen vorliegen müssen, deren Verhalten sich mit der Bildung von H-Brücken allein nicht erklären läßt. Um hierzu weitere Informationen zu erhalten, wurden in den Abschnitten 6,7 IR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt.

6. Infrarotspektroskopische Untersuchungen im Grundschwingungsbereich

6.1. Auswertung der Spektren

Die aufgenommenen Spektren wurden neben einer rein qualitativen Untersuchung noch quantitativ ausgewertet, um Korrelationen zwischen den Intensitäten einzelner Banden einerseits und zwischen spektroskopischen und gravimetrischen Daten andererseits aufstellen zu können.

Als Maß für die Intensität wurde die integrale Absorption $\tilde{A}$ zugrundegelegt. Sie ist für adsorbierte Systeme (54) in Gl.28 definiert:

$$\tilde{A} = \int_{-\infty}^{+\infty} \epsilon(\nu) d\nu, \quad (28)$$

wobei für ϵ gilt

$$\epsilon = \frac{\delta NA}{\Sigma \theta} \ln(I_0/I).$$

ϵ = molarer Extinktionskoeffizient (cm^2/Mol)

Σ = innere Oberfläche des Adsorbens (cm^2)

A = geometrische Oberfläche des Adsorbens (cm^2)

θ = Belegung

N = Loschmidtsche Zahl

δ = Flächenbedarf eines adsorbierten Moleküls (cm^2)

I_0, I = einfallende, bzw. durchgelassene Intensität

Vernachlässigt man apparative Einflüsse, dann stellt die beobachtete Bandenfläche den Term $\int \ln I_0/I \, d\nu$ dar. Sie ist andererseits proportional der Konzentration der jeweiligen Molekülgruppe, wenn der Extinktionskoeffizient konstant bleibt. Die gemessenen Banden wurden nach zwei verschiedenen Methoden ausgewertet. Als Maß für die Intensität der CH-Banden und der SiOH-Bande wurde die Bandenhöhe nach dem Grundlinienverfahren (55) ausgemessen. Diese Methode ist wegen der Symmetrie und der kleinen Halbwertsbreite der

beiden Banden hinreichend genau. Die Fläche der breiten H-Brückenbande und der Bande der freien Alkohol-OH-Gruppen wurde aus der Differenzspektrendarstellung planimetriert. Dazu wurden die vom Spektrographen aufgezeichneten Extinktionskurven in einen linearen Maßstab umgezeichnet und der Untergrund des ausgeheizten Siliziumdioxids abgezogen. Diese Darstellung in Differenzspektren erleichtert die qualitative Beurteilung der Spektren.

6.1.1. Fehlerabschätzung

Die quantitative Auswertung der Spektren ist bestimmt durch

- a) apparative Einflüsse,
- b) mögliche belegungs- und temperaturabhängige Änderungen des Extinktionskoeffizienten,
- c) die Genauigkeit der graphischen Auswertung.

Apparative Fehler aus dem endlichen Auflösungsvermögen des Spektrographen und der endlichen Registrierzeit können gegenüber den Fehlern der graphischen Auswertung vernachlässigt werden. Die Leistungsfähigkeit des Spektrographen wurde durch Testmessungen wiederholt überprüft.

Die Intensität der IR-Absorptionsbanden ist abhängig von der Anzahl der Moleküle im Ausgangszustand und der Übergangswahrscheinlichkeit in den angeregten Zustand. Da die Besetzungszahlen temperaturabhängig sind und Wechselwirkungen zwischen den Molekülen und der Oberfläche das Übergangsmoment verändern, kann der Extinktionskoeffizient von Temperatur und Belegung beeinflusst werden. Beide Effekte sind bereits beobachtet worden (55-57). Eine genaue Klärung ist leider nicht möglich, da außer den Angaben von Yoneda (57) und Borello (33) keine Extinktionskoeffizienten von Schwingungen adsorbierter Alkohole vorliegen. Die Änderungen des Extinktionskoeffizienten dürften sich jedoch bei den vergleichsweise hohen Frequenzen der ausgewerteten Schwingungen in den Grenzen der Meß- und Auswertegenauigkeit bewegen. Temperaturabhängigkeit scheidet auch deswegen aus, weil

bei allen Messungen stets die gleiche Leistung der IR-Strahlungsquelle (Globar) und damit gleiche Meßtemperatur der Probe benutzt wurde.

Eine Korrelation der Höhe der CH-Bande bei 2980 cm^{-1} mit der Anzahl der adsorbierten Moleküle nach der gravimetrischen Isotherme wurde für das System $t\text{-BuOH/SiO}_2$ durchgeführt. Die Korrelation verläuft für kleine Belegungen linear und weicht bei größeren Belegungen etwas von der Linearität ab. Diese Belegungsabhängigkeit von ϵ liegt aber innerhalb der Auswertegenauigkeit der Spektren.

Die graphische Auswertung der Banden liefert den größten Fehler. Beim Übertragen der Spektren in die Differenzspektrendarstellung und beim Planimetrieren der Bandenflächen dürfte der Fehler etwa 10% betragen. Die Bandenflächen wurden jeweils dreimal planimetriert. Die Auswertung der SiOH- und der CH-Bandenhöhen ist besonders im Bereich hoher Extinktion sehr ungenau mit einem Fehler von ca. 20%. Bei $\ln I_0/I < 1,0$ sinkt der Fehler auf 10%. Stellt man in Rechnung, daß die Auswertung der Bandenintensität nur über die Bandenhöhe einen zusätzlichen Fehler von 5% liefert, dann liegt der Gesamtfehler bei 15-25%.

6.2. Siliziumdioxidoberfläche nach der Vorbehandlung

Abb.30 zeigt die Spektren eines Siliziumdioxidpreßlings nach Ausheizen im Vakuum bei $200^\circ, 500^\circ, 700^\circ\text{C}$. Die scharfe Bande bei 3745 cm^{-1} , deren Frequenz sich bei der thermischen Vorbehandlung nicht ändert, wird der OH-Streckschwingung der ungestörten isolierten und geminalen Oberflächensilanolgruppen zugeordnet (56,58). Bei 3850 cm^{-1} ist schwach der P-Zweig der Rotationsstruktur sichtbar. Der R-Zweig ist wegen Überlagerung durch die niederfrequente Flanke der Silanolbande nicht sichtbar. Die starke Asymmetrie der Silanolbande zur niederfrequenten Seite hin wird mit steigender Ausheiztemperatur abgebaut. Die in dieser niederfrequenten Flanke erkennbare Bande bei 3650 cm^{-1} wird inneren OH-Gruppen zu-

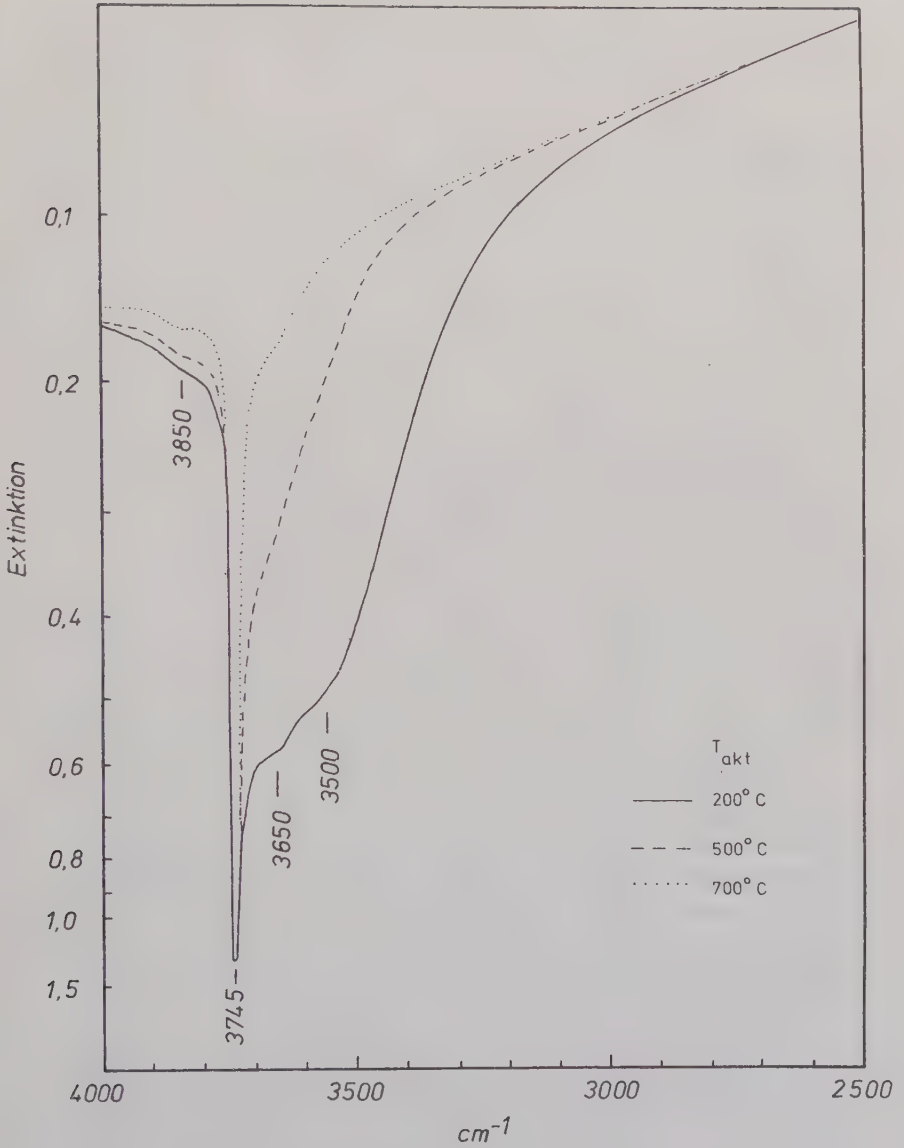


Abb.30: Spektrum von Siliziumdioxid bei verschiedenen Ausheiztemperaturen

geschrieben (59,60), die mit zunehmender Ausheiztemperatur an die Oberfläche wandern und erst dann für die Adsorption zur Verfügung stehen. Die Bande bei 3500 cm^{-1} wird miteinander wechselwirkenden, vor allem vicinalen Silanolgruppen zugeordnet (59,60,61). Im Gegensatz zu den angegebenen Autoren glaube ich, daß die gesamte niederfrequente Flanke der Silanolbande von $3700 - 3400\text{ cm}^{-1}$ miteinander wechselwirkenden Oberflächen-OH-Gruppen zuzuordnen ist, die die Bande der inneren OH-Gruppen bei 3650 cm^{-1} überlagern. Abb.31 zeigt das Spektrum eines Siliziumdioxidpreßlings, der bei 200°C ausgeheizt und anschließend mit D_2O deuteriert wurde. Das Spektrum der deuterierten Oberfläche zeigt deutlich die Bande der inneren Silanolgruppen bei 3660 cm^{-1} . Die Bande der ungestörten Oberflächen-OD-Gruppen liegt bei 2760 cm^{-1} . Vergleicht man die beiden Spektren im Bereich von $3700 - 3400\text{ cm}^{-1}$, dann fällt auf, daß die Intensität der Bande der bei der Deuterierung nicht erfaßten inneren OH-Gruppen viel geringer ist, als die Intensität dieser Bande auf der nicht deuterierten Oberfläche. Dies bedeutet, daß die Bande bei 3660 cm^{-1} nicht ausschließlich inneren OH-Gruppen zugeordnet werden kann, sondern daß auch die miteinander wechselwirkenden Silanolgruppen an der Oberfläche in diesem Frequenzbereich absorbieren.

Der Abbau der breiten Flanke von $3700-3400\text{ cm}^{-1}$ von der niederfrequenten Seite her mit zunehmender Ausheiztemperatur deutet darauf hin, daß zuerst die stärker miteinander wechselwirkenden vicinalen OH-Gruppen zu Wasser kondensieren und Siloxanbrücken bilden (siehe Abschnitt 4). Bei 700°C Ausheiztemperatur bleiben nur noch sehr wenige schwach miteinander wechselwirkende Gruppen übrig. Nach Deuterierung einer bei 700°C ausgeheizten Oberfläche ist die Bande der inneren OH-Gruppen fast völlig verschwunden.

Auf eine Darstellung der Untergrundspektren zu kleineren Wellenzahlen hin wurde verzichtet, da alle für die Adsorptionsmessungen ausgewerteten Banden im Bereich von $4000-2500\text{ cm}^{-1}$ auftreten.

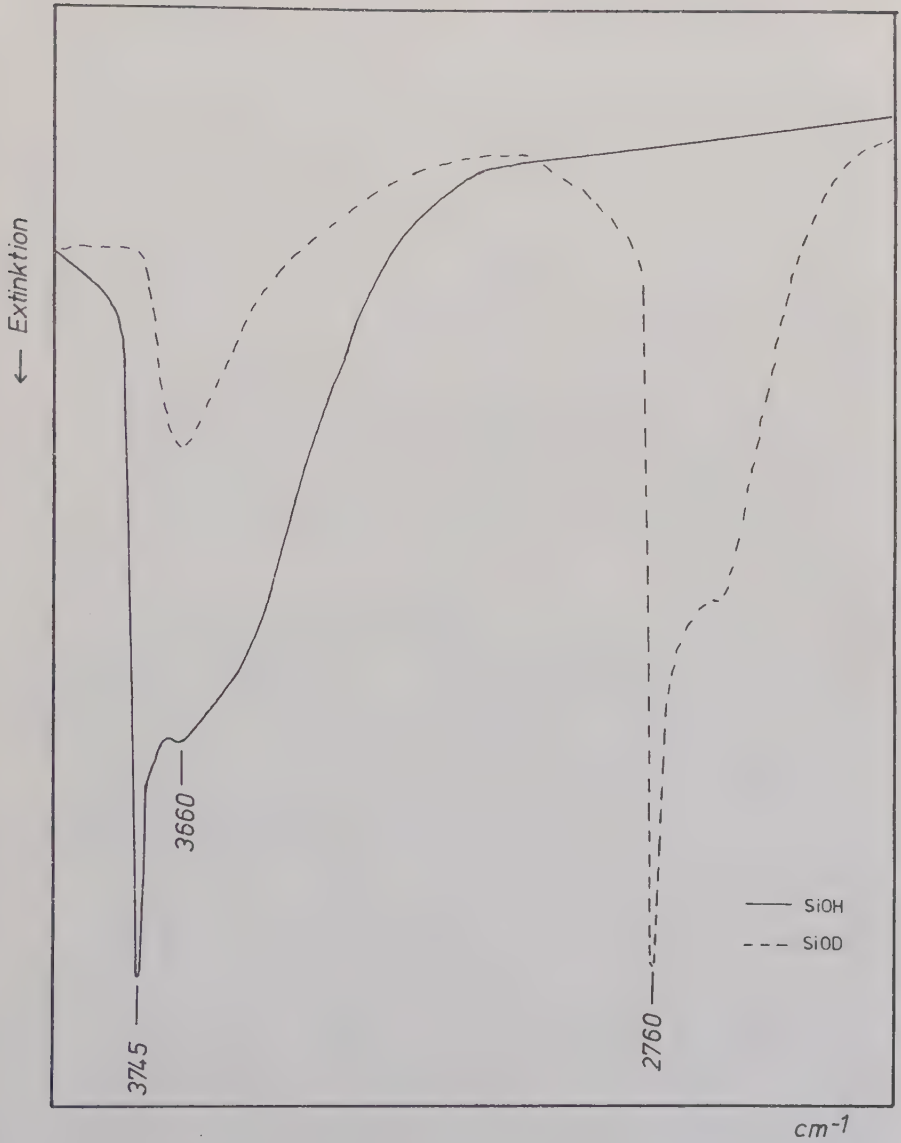


Abb.31: Spektrum von Siliziumdioxid (SiOH , SiOD),
Ausheiztemperatur: 200°C

6.3. Flüssigkeitsspektren

Um die Adsorptionsspektren im folgenden Abschnitt besser erklären zu können, wurden von den Adsorptiven Flüssigkeitsspektren aufgenommen. Dabei wurde t-BuOH und 224TMP bei verschiedenem Verdünnungsgrad in CCl_4 spektroskopiert, um die Bildung von dimeren und polymeren Strukturen beobachten zu können. Dimere in der Flüssigkeit entsprechen der Adsorption eines Moleküls an der Oberfläche, Polymere der Bildung von Clustern bei der Adsorption. Abb.32 zeigt eine Konzentrationsreihe von t-BuOH in CCl_4 . Die scharfe Bande bei 3610 cm^{-1} zeigt die freien OH-Gruppen des Alkohols an (62). Das Maximum der breiten H-Brückenbande bei $3500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ liegt bei hohen Alkoholkonzentrationen bei 3370 cm^{-1} . Mit zunehmender Verdünnung nimmt die Intensität der Bande der freien OH-Gruppen ab, während gleichzeitig die H-Brückenbande bei 3370 cm^{-1} abgebaut wird und ein neues Maximum bei 3460 cm^{-1} erscheint.

Die Bande bei 3370 cm^{-1} wird zwischenmolekularen H-Bindungen in polymeren Assoziaten zugeordnet (62). Diese treten bei kleinen Alkoholkonzentrationen in nur geringer Zahl auf im Vergleich zu zwischenmolekularen H-Bindungen in Dimeren, die durch die Bande bei 3460 cm^{-1} angezeigt werden (62).

Das Flüssigkeitsspektrum von 224TMP in CCl_4 und unverdünnt (Abb.33) weist unabhängig von der Verdünnung nur ein Maximum der H-Brückenbande bei 3500 cm^{-1} auf. Das bedeutet, daß dieser Alkohol wegen seiner starken sterischen Hinderung überwiegend in Dimeren in der Flüssigkeit vorliegt. Lediglich eine leichte Asymmetrie der H-Brückenbande des unverdünnten Alkohols auf der niederfrequenten Flanke deutet auf die Existenz von einigen polymeren Assoziaten hin.

Die freien OH-Gruppen des Alkohols zeigen zwei Banden bei 3620 cm^{-1} und 3645 cm^{-1} . Bei Verdünnung ist die Intensität der höherfrequenten Bande größer, während sie im Spektrum des unverdünnten Alkohols fast verschwunden ist und die Bande bei 3620 cm^{-1} intensiver ist. Dieses Verhalten der Inten-

sität der beiden Banden deutet darauf hin, daß in der unverdünnten Flüssigkeit der größte Teil der Moleküle in linearen Dimeren assoziiert ist, die eine OH-Bande bei 3620 cm^{-1} zeigen. Bei Verdünnung dissoziiert ein großer Teil der dimeren Strukturen und die Moleküle liegen monomer vor. In diesem Fall liegt die Bande der Schwingung der freien OH-Gruppen des Alkohols bei 3645 cm^{-1} . Diese Verschiebung zu höheren Wellenzahlen ist bedingt durch den Wegfall der Störung der OH-Schwingung durch die H-Brückenbindung in der dimeren Form des Alkohols. In dieser H-Brückenbindung dient jeweils das Sauerstoffatom des einen Moleküls als Akzeptor für das Proton des anderen Moleküls, wodurch die OH-Frequenz des Akzeptormoleküls gestört wird.

Das Flüssigkeitsspektrum des sterisch stark gehinderten Alkohols 2244TMP in Abb.34 zeigt eine verhältnismäßig scharfe H-Brückenbande bei 3520 cm^{-1} . Offensichtlich liegt dieser Alkohol nur in Monomeren und Dimeren vor, wie die Symmetrie der H-Brückenbande und ihre Lage bei verhältnismäßig hohen Wellenzahlen zeigt. Wie bei 224TMP treten auch bei 2244TMP zwei Banden für die Schwingungen der freien OH-Gruppen auf bei 3655 cm^{-1} und 3620 cm^{-1} . Das Verhältnis der Intensitäten der beiden OH-Banden weist wie bei 224TMP darauf hin, daß 2244TMP wegen seiner noch größeren sterischen Hinderung auch bei hohen Konzentrationen überwiegend in monomerer Form vorliegt.

Die CH-Schwingungen der Alkohole und des Äthers liegen im Wellenzahlenbereich von $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$.

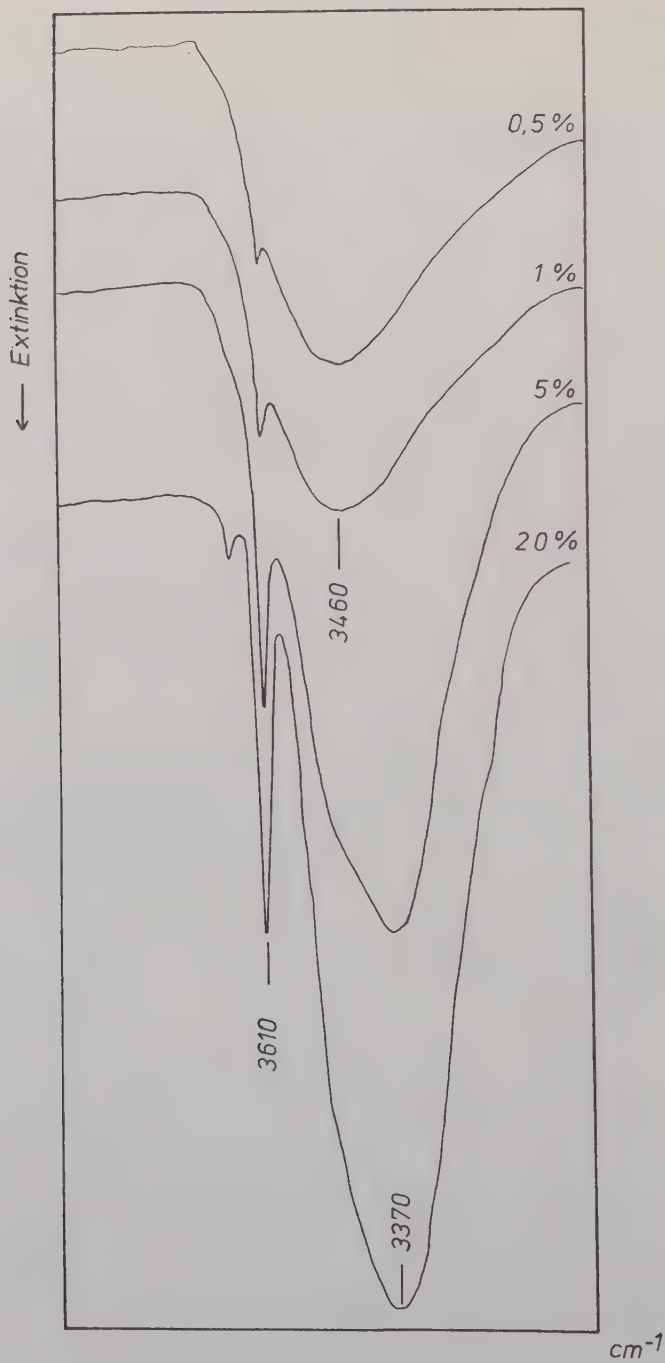


Abb.32: Flüssigkeitsspektrum von t-BuOH in CCl₄,
Konzentration in Volumenprozenten

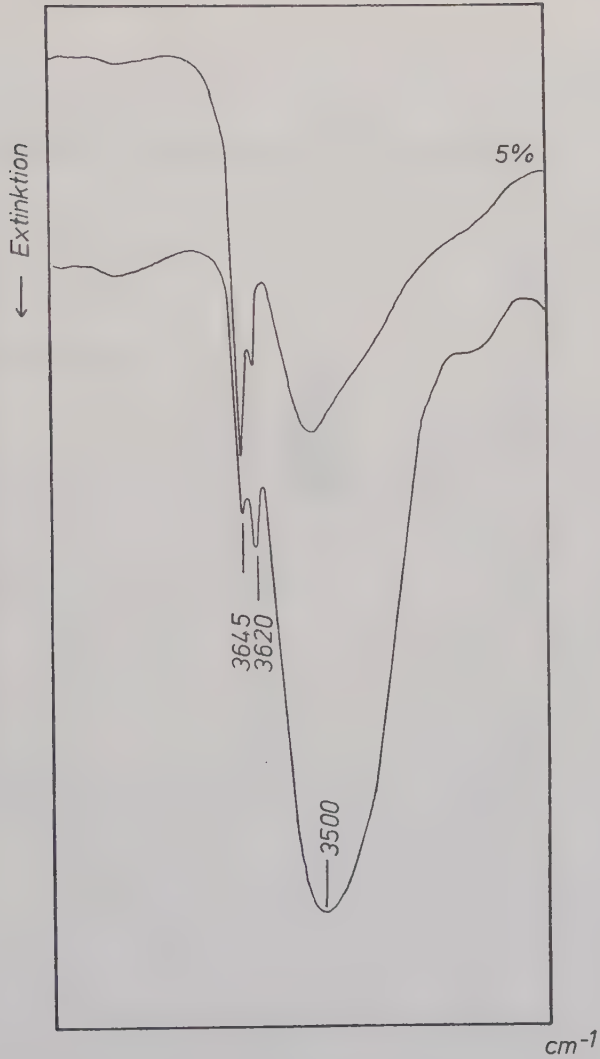


Abb.33: Flüssigkeitsspektrum von 224TMP,
(unverdünnt und in CCl_4)
Konzentration in Volumenprozenten

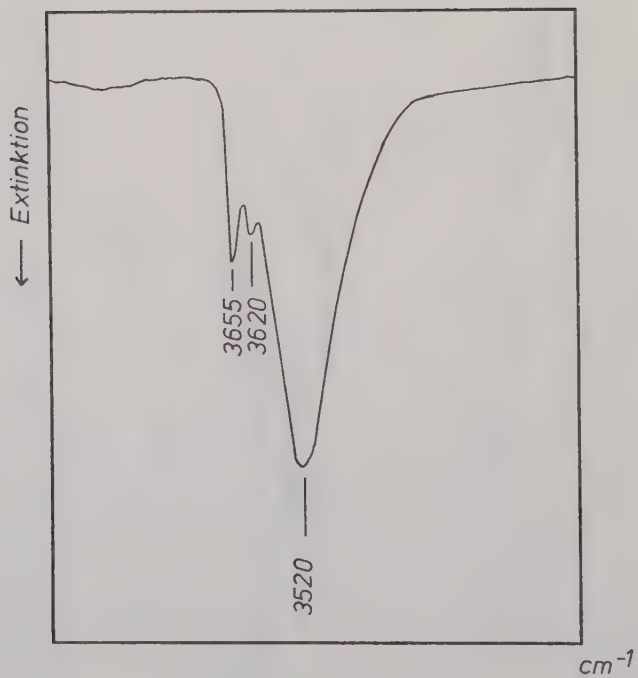


Abb.34: Flüssigkeitsspektrum von 2244TMP

6.4. Adsorptionsspektren

Die Ergebnisse der gravimetrischen Messungen in Abschnitt 5, insbesondere das Verhalten der isosteren Adsorptionswärme und der Adsorptionsentropie bei höheren Adsorptionstemperaturen sind mit der Adsorption über H-Brückenbindungen allein nicht zu erklären. Die infrarotspektroskopischen Adsorptionsuntersuchungen in diesem Abschnitt sollen weitere Informationen über die Adsorptionsstruktur der verschiedenen Systeme liefern.

6.4.1. $t\text{-BuOH/SiO}_2$

Abb.35 und 36 zeigen Adsorptionsspektren von $t\text{-BuOH}$ an Siliziumdioxid für die Ausheiztemperaturen 200°C und 700°C . Im OH-Streckschwingungsbereich treten drei Banden auf, die Bande der ungestörten Oberflächensilanolgruppen bei 3745 cm^{-1} , die Bande der freien Alkohol-OH-Gruppen bei 3605 cm^{-1} und die H-Brückenbande mit ihrem Maximum bei 3330 cm^{-1} . Mit zunehmender Belegung wird die Bande der ungestörten Oberflächensilanolgruppen abgebaut. Bei 700°C Ausheiztemperatur geschieht dies erst ab einer Belegung von $\theta=0,4$, während bei 200°C Ausheiztemperatur der Abbau schon von sehr kleinen Belegungen an einsetzt. Gleichzeitig mit der Silanolbande wird ihre niederfrequente Schulter bei $3700\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ abgebaut. Je geringer die Ausheiztemperatur und je breiter damit diese Schulter im Untergrundspektrum ist (siehe Abschnitt 6.2.), desto stärker ist dieser Effekt zu beobachten. Bei 700°C Ausheiztemperatur ist davon nichts mehr erkennbar. Dieses Verhalten zeigt, daß an der Adsorption auch miteinander wechselwirkende vicinale Oberflächen-OH-Gruppen neben den isolierten und geminalen Silanolgruppen teilnehmen. Eine exakte quantitative Auswertung des Abbaus der Bande der wechselwirkenden Oberflächen-OH-Gruppen ist nicht möglich, da mit zunehmender Adsorption dieser Wellenzahlenbereich von der Bande der freien OH-Gruppen des Alkohols bei 3605 cm^{-1} und der breiten Bande

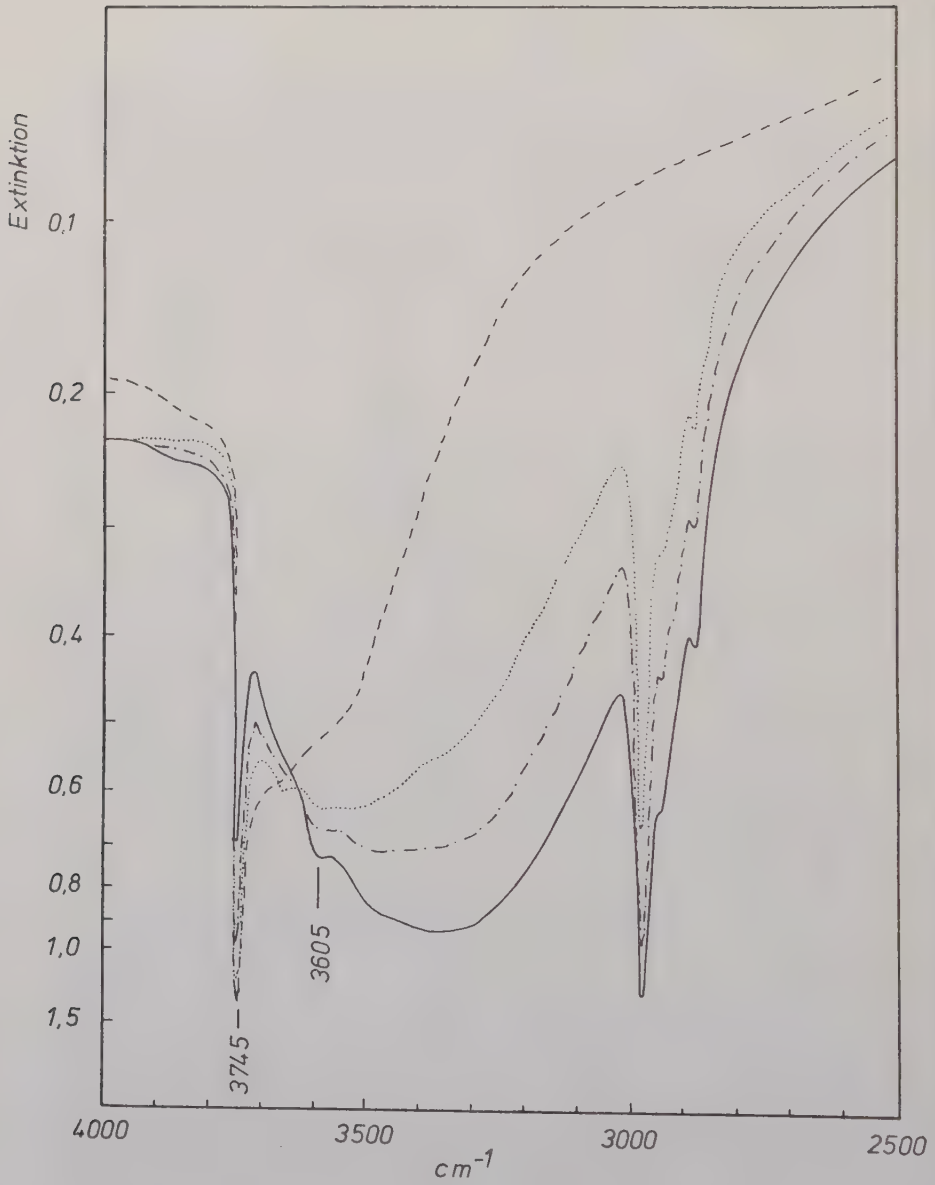


Abb.35: Adsorptionsspektren von t-BuOH an $\text{SiO}_2(200^\circ\text{C})$

---- Untergrund, $\theta=0,2$ -.-.- $\theta=0,3$ — $\theta=0,5$

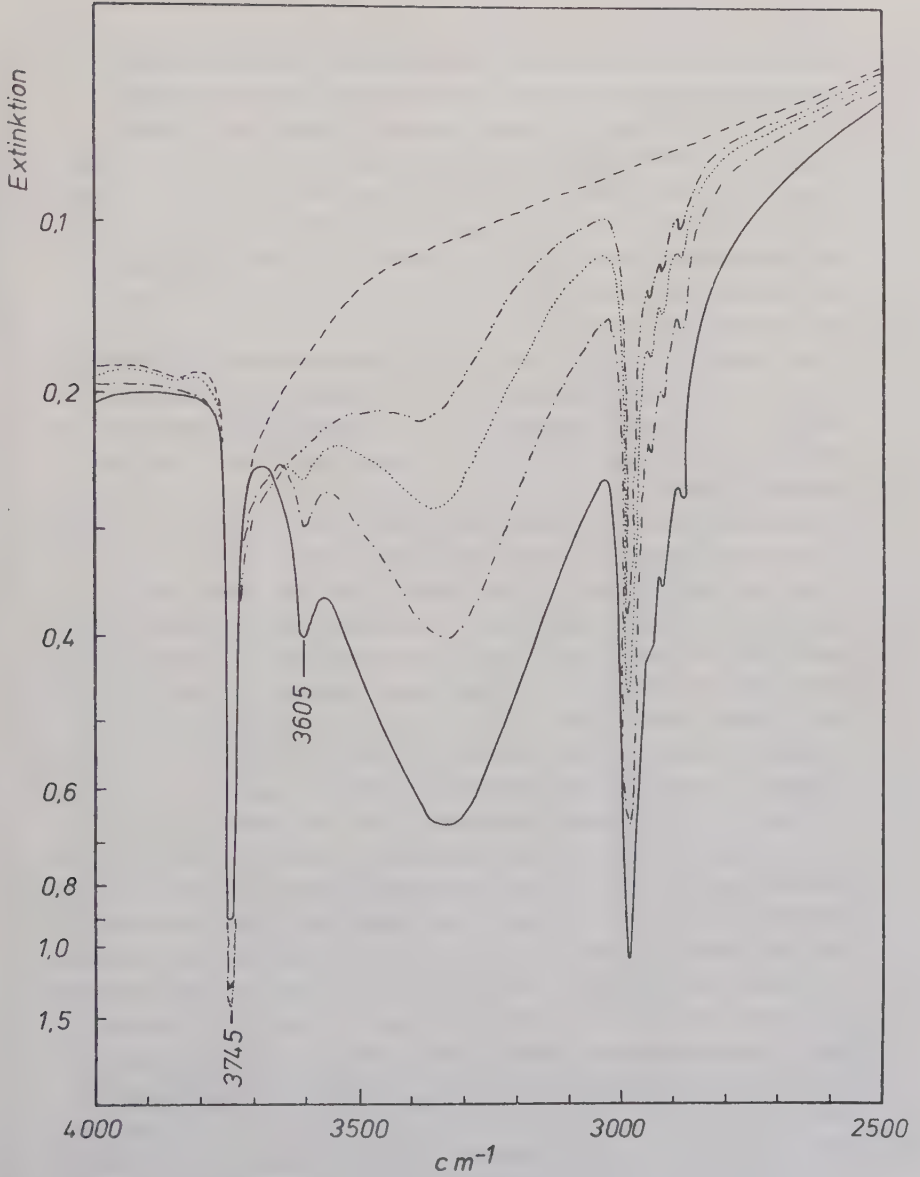


Abb.36: Adsorptionsspektren von t-BuOH an SiO₂ (700°C)

---- Untergrund -.-.-.- θ=0,01 θ=0,05 -.-.- θ=0,15 ____ θ=0,4

der Wasserstoffbrücken mit ihrem Maximum bei 3330 cm^{-1} überdeckt wird. Trotz dieser Schwierigkeit bei der Auswertung kann man deutlich erkennen, daß die mit steigender Ausheiztemperatur abnehmende niederfrequente Flanke der Silanolbande bei 500°C Ausheiztemperatur nur noch wenig, bei 700°C Ausheiztemperatur nicht mehr erkennbar abgebaut wird. Diese Beobachtung deckt sich mit den Bestimmungen der Verteilung der Oberflächen-OH-Gruppen in Abschnitt 4. Mit zunehmender Ausheiztemperatur nimmt der Anteil der vicinalen Gruppen an der Adsorption stark ab.

Bei Desorption verschwinden die H-Brückenbande und die Bande der freien OH-Gruppen des Alkohols und das Untergrundspektrum wird wiederhergestellt. Die Adsorption ist also völlig reversibel, wie schon die gravimetrischen Messungen gezeigt haben.

Die typischen CH-Streckschwingungen sind als starke Banden im Bereich $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ zu beobachten.

Da die Gestalt der breiten H-Brückenbande durch Überlagerung des Untergrundspektrums verändert wird, wurden Differenzspektren gezeichnet. Dazu wurde vom jeweiligen Adsorptionsspektrum das Untergrundspektrum abgezogen. Abb.37 zeigt ein solches Differenzspektrum von $t\text{-BuOH/SiO}_2(700^{\circ}\text{C})$. Eine Struktur der Bande, wie bei den Flüssigkeitsspektren ist nicht zu erkennen. Hinweise aus der Bandengestalt auf Unterschiede in der Adsorptionsstruktur und auf etwaige Clusterbildung sind nicht zu finden, außer bei sehr kleinen Belegungen. Es ist lediglich eine Verschiebung des Maximums der H-Brückenbande mit steigender Belegung um 20 Wellenzahlen von 3350 cm^{-1} nach 3330 cm^{-1} erkennbar. Diese von der Belegung abhängige Verschiebung des Maximums um 20 Wellenzahlen tritt auch bei den anderen Ausheiztemperaturen auf. Mit abnehmender Ausheiztemperatur verschieben sich die Maxima insgesamt um 20 Wellenzahlen zu kleineren Frequenzen. Der Fehler dieser Auswertung liegt bei $\pm 5\text{ cm}^{-1}$. Die Differenzspektren bei 200° und 500°C Ausheiztemperatur liefern ebenfalls keine Hinweise auf verschiedene Adsorptionsstrukturen aus der Gestalt

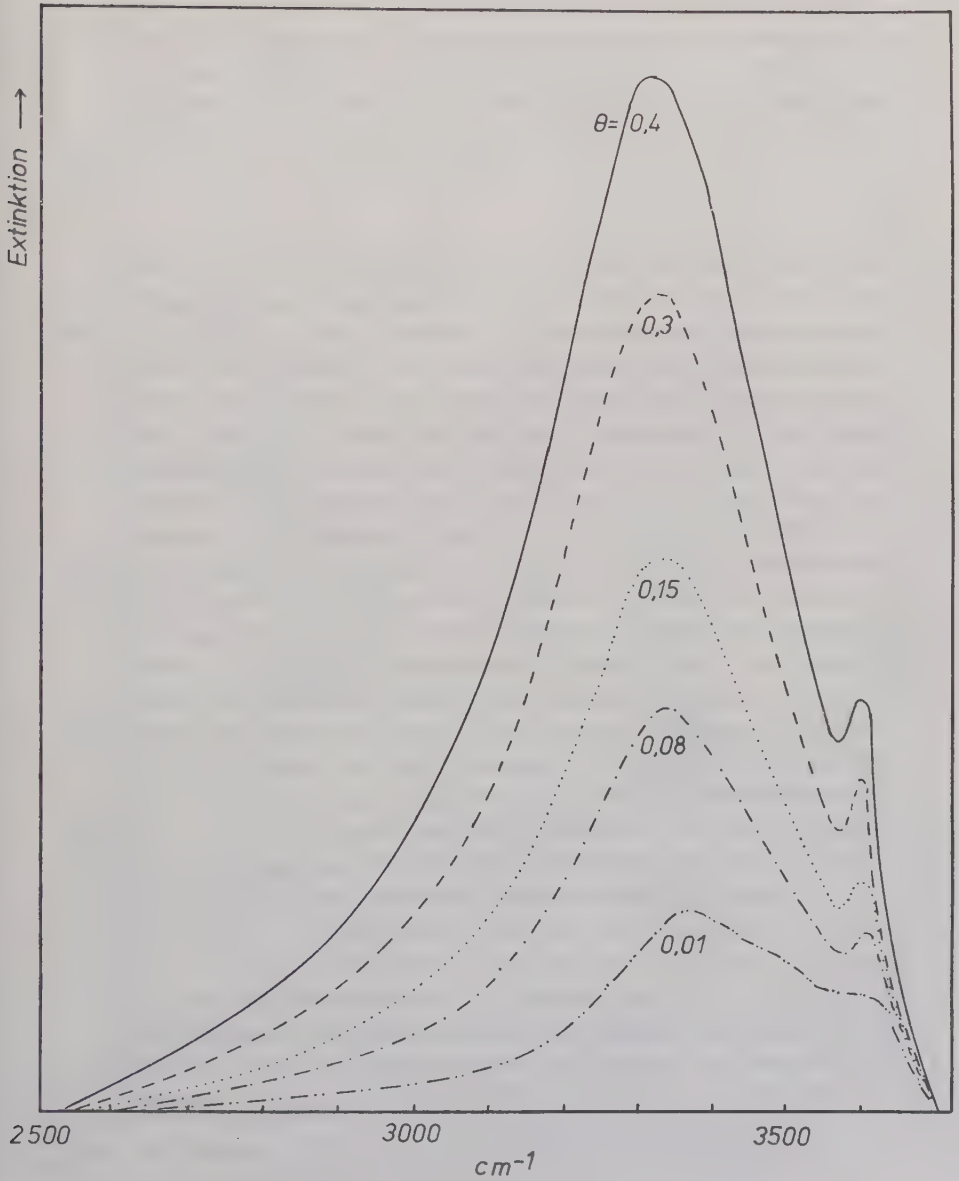


Abb.37: Differenzspektrum von *t*-BuOH an SiO₂ (700°C)

der H-Brückenbande.

Auch Adsorptionsspektren von t-BuOH an SiO_2 (700°C) bei einer Adsorptionstemperatur unter 85°C und bei 90°C ergaben keine Hinweise auf adsorptionstemperaturabhängige Änderungen der Adsorptionsstruktur, wie sie die thermodynamischen Daten in Abschnitt 5 andeuten.

6.4.2. 224TMP/ SiO_2

Von dem System 224TMP/ SiO_2 ist wegen der Analogien zu der Adsorption von t-BuOH an SiO_2 nur das Spektrum bei 700°C Ausheiztemperatur dargestellt (Abb.38). Die Bande der freien Alkohol-OH-Gruppen liegt bei 3620 cm^{-1} . Das Maximum der H-Brückenbande in Abb.38 verschiebt sich mit steigender Belegung um 10 Wellenzahlen von 3340 cm^{-1} nach 3330 cm^{-1} . Wie bei der Adsorption von t-BuOH tritt diese belegungsabhängige Verschiebung bei allen Ausheiztemperaturen auf. Insgesamt verschieben sich die Maxima mit abnehmender Ausheiztemperatur um 20 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen hin.

Eine Struktur der H-Brückenbande in der Differenzspektren-darstellung liegt wie bei t-BuOH nicht vor, damit auch kein Hinweis auf verschiedene Adsorptionsstrukturen. Clusterbildung ist wegen der starken sterischen Hinderung des Alkohols nicht zu erwarten, da auch die Flüssigkeitsspektren keine Polymerenbande zeigen. Trotzdem liegt das Maximum der H-Brückenbande des adsorbierten Alkohols um fast 200 Wellenzahlen tiefer, als in der flüssigen Phase.

Die Banden der Oberfläche, die Silanolbande bei 3745 cm^{-1} und in ihrer niederfrequenten Flanke die Bande der miteinander wechselwirkenden vicinalen OH-Gruppen, verhalten sich bei der Adsorption analog der t-BuOHadsorption.

Bei Desorption wird ebenfalls das Untergrundspektrum wiederhergestellt, die Adsorption ist also völlig reversibel.

Spektren bei einer Adsorptionstemperatur unter 70°C zeigen qualitativ keinen Unterschied zu den anderen Spektren bei ca.85°C Adsorptionstemperatur.

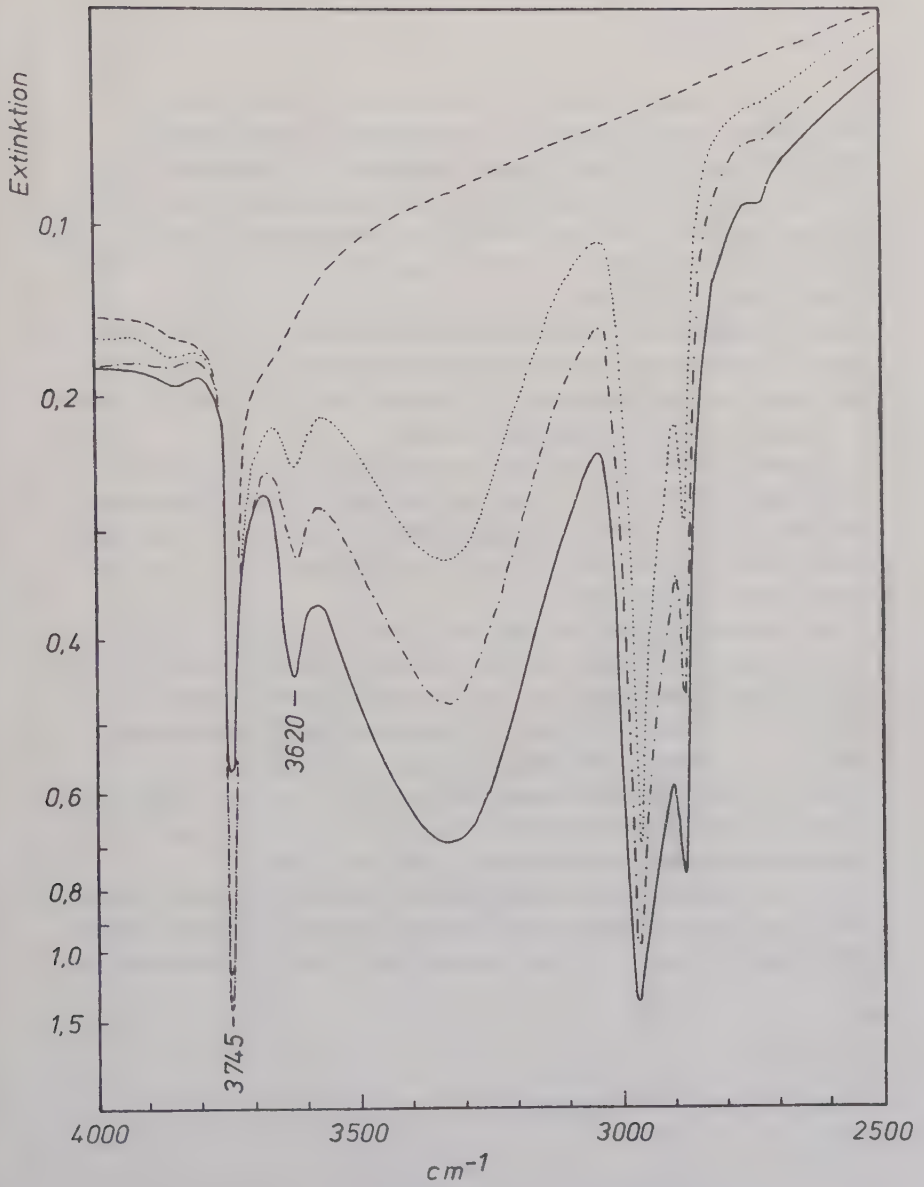


Abb.38: Adsorptionsspektren von 224TMP an $\text{SiO}_2(700^\circ\text{C})$

---- Untergrund $\theta=0,12$ -.-.- $\theta=0,3$ — $\theta=0,5$

6.4.3. DPÄ/SiO₂

Die Ätheradsorption wurde bei den Ausheiztemperaturen 200⁰, 500⁰, 700⁰C durchgeführt. In Abb.39,40 sind die Spektren bei 200⁰ und 700⁰C Vorbehandlungstemperatur dargestellt. Auf die Adsorptionsspektren bei 500⁰C Ausheiztemperatur wurde, wie schon bei der Adsorption der beiden Alkohole, verzichtet, da hier die Verhältnisse ähnlich denen bei 700⁰C Ausheiztemperatur sind.

Das Maximum der H-Brückenbande verschiebt sich mit steigender Ausheiztemperatur um 40 Wellenzahlen zu kleineren Wellenzahlen, im Gegensatz zur Verschiebung zu größeren Wellenzahlen bei der Alkoholadsorption.

Ebenfalls im Gegensatz zur Alkoholadsorption verschiebt sich das Maximum mit steigender Belegung zu höheren Wellenzahlen, z.B. von 3230 cm⁻¹ nach 3240 cm⁻¹ bei 700⁰C Ausheiztemperatur. Die Größe der Verschiebung ändert sich mit der Ausheiztemperatur kaum.

Bei Adsorption verhält sich der Abbau der Silanolbande und der Bande der miteinander wechselwirkenden vicinalen Oberflächen-OH-Gruppen wie bei der Alkoholadsorption.

Bei Desorption wird das Untergrundspektrum wiederhergestellt, die Adsorption ist also völlig reversibel.

Abb.41 zeigt Differenzspektren bei 700⁰C Ausheiztemperatur. Die H-Brückenbande zeigt keinerlei Struktur, die auf verschiedene Adsorptionsformen schließen ließe.

Da die qualitative Auswertung der Spektren nur wenig Hinweise auf verschiedene Adsorptionsstrukturen liefert, werden im folgenden Abschnitt die Banden quantitativ ausgewertet.

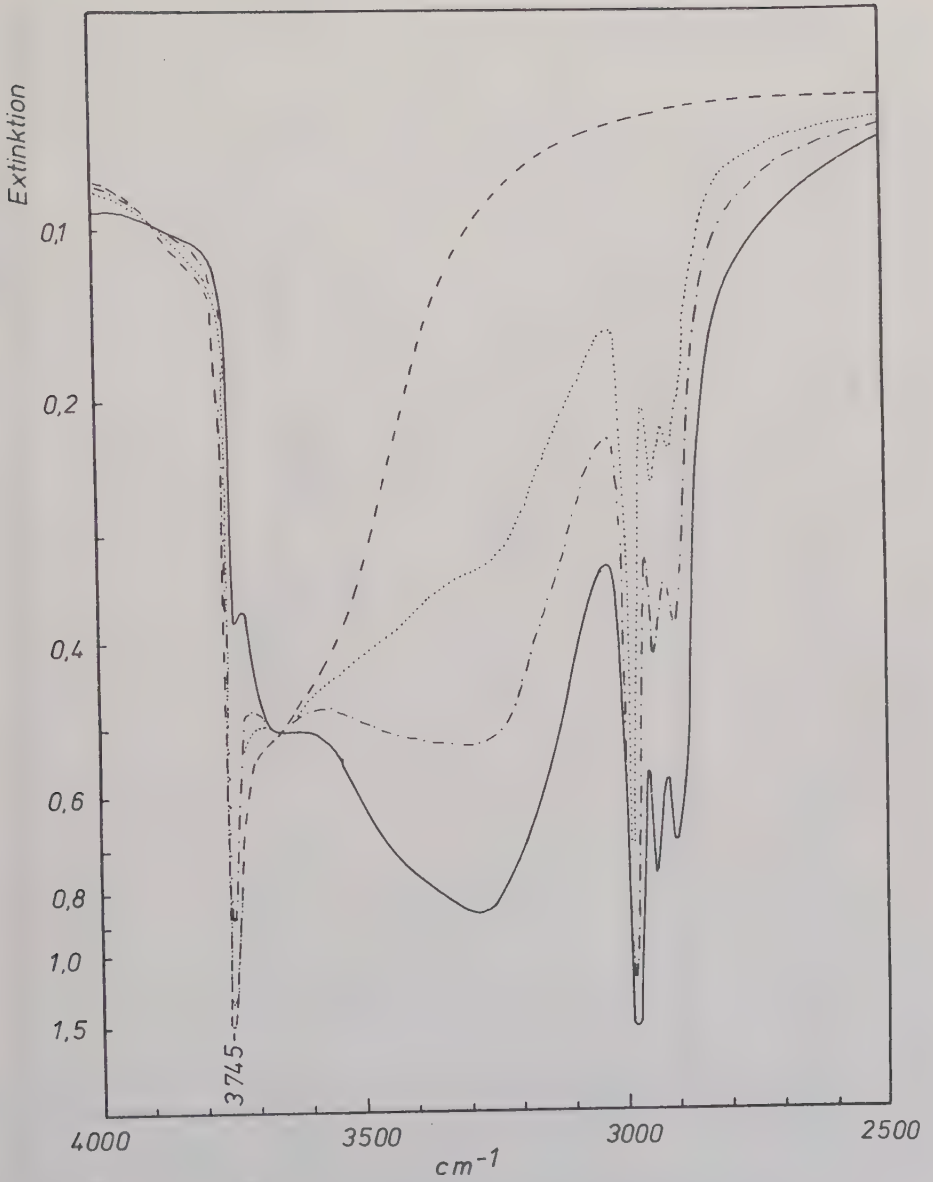


Abb.39: Adsorptionsspektren von DPÄ an SiO₂(200°C)
---- Untergrundspektrum SiO₂(200°C)

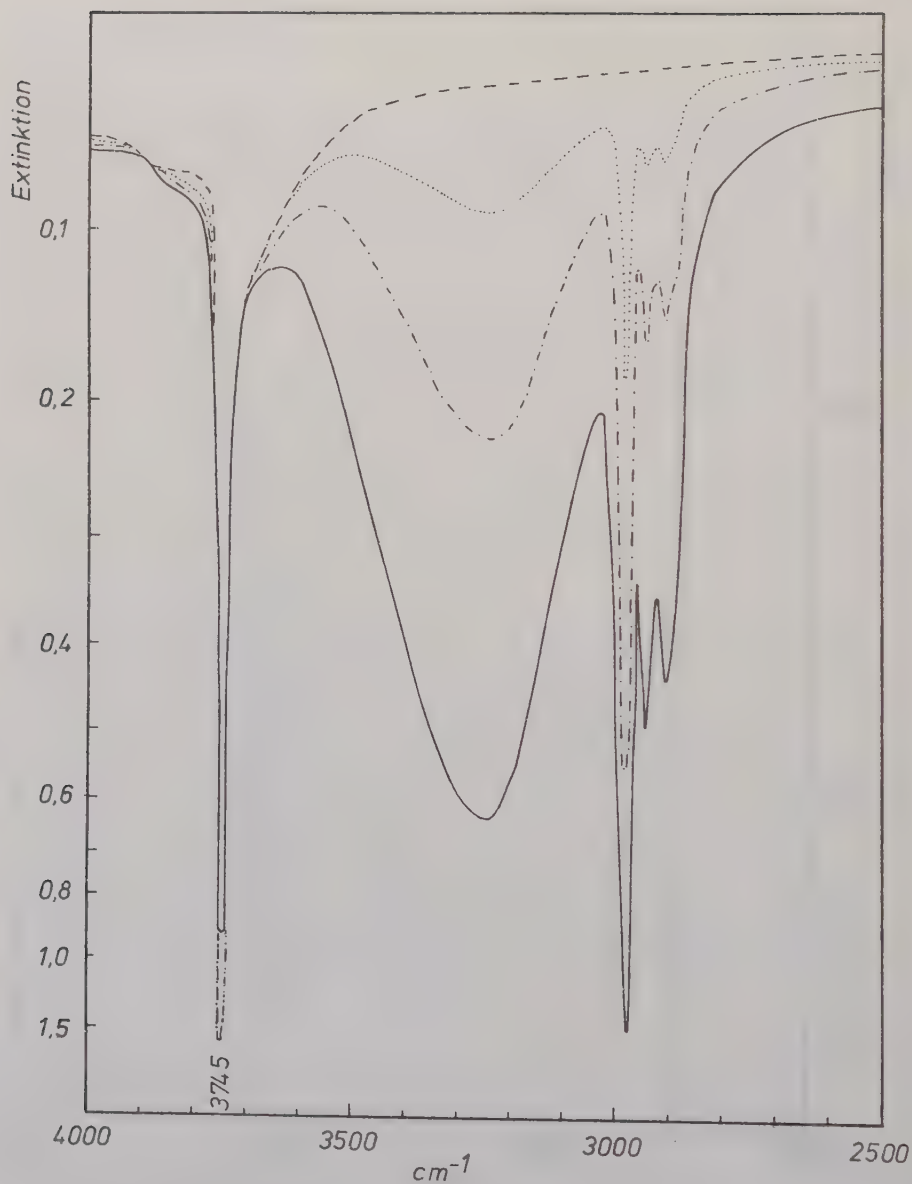


Abb.40: Adsorptionsspektren von DPÄ an $\text{SiO}_2(700^\circ\text{C})$
---- Untergrundspektrum $\text{SiO}_2(700^\circ\text{C})$

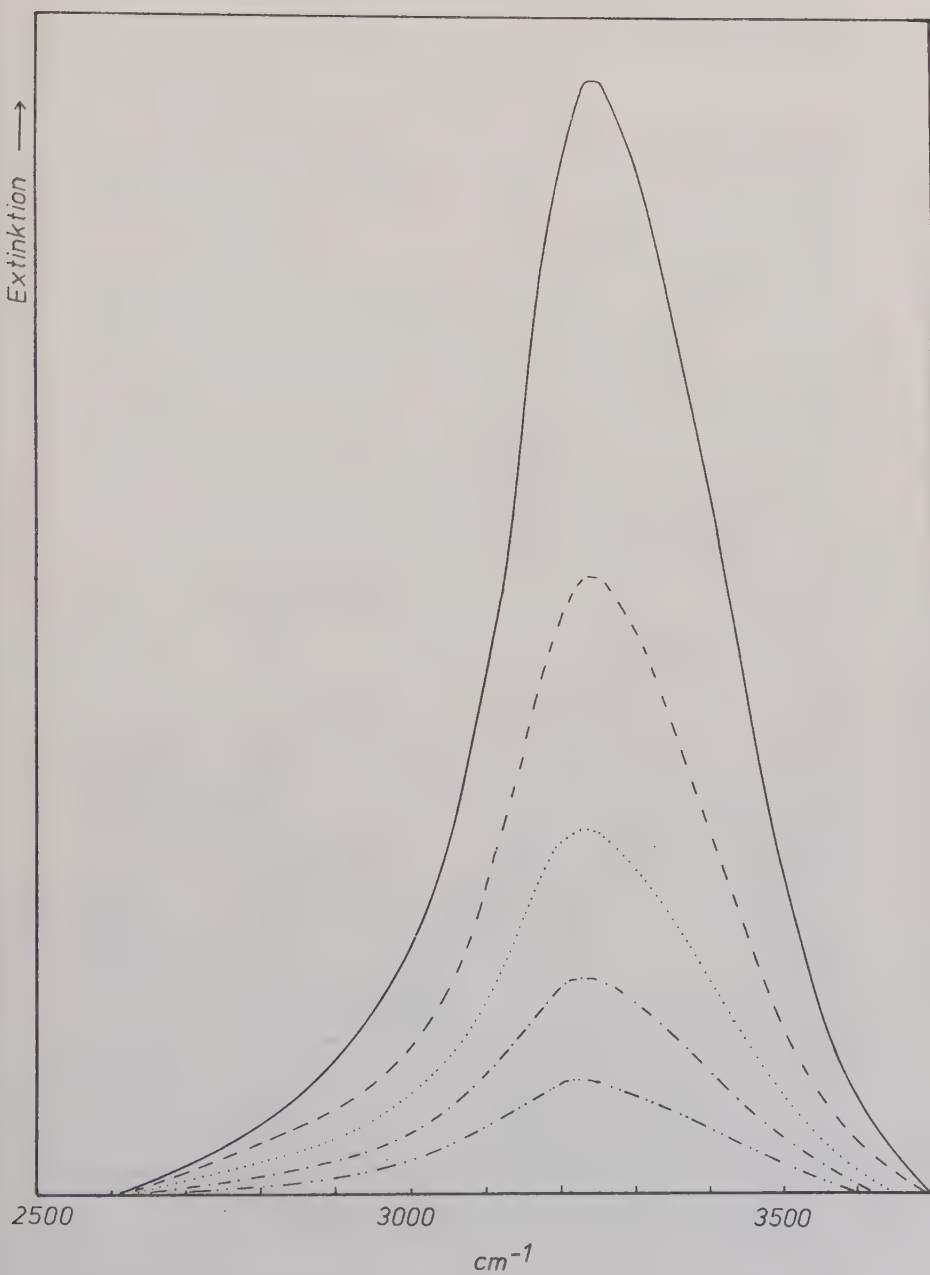


Abb.41: Differenzspektrum von DPX an SiO₂ (700°C)

6.5. Quantitative Auswertung der Spektren

Die quantitative Auswertung der Adsorptionsspektren der beiden Alkohole und des Äthers an Siliziumdioxid erlaubt die Darstellung von Korrelationen geeigneter Bandenintensitäten. Parameter ist stets die Ausheiztemperatur. Folgende Korrelationen wurden aufgestellt:

- 1) Abnahme der Höhe der Silanolbande bei 3745 cm^{-1} als Maß für die Anzahl der bei der Adsorption gestörten Oberflächen-OH-Gruppen gegen die Höhe der CH-Bande als Maß für die Anzahl der adsorbierten Moleküle. (Abb.42-44).
- 2) Intensität der H-Brückenbande als Maß für die Anzahl der bei der Adsorption gebildeten H-Brücken gegen die Höhe der CH-Bande. (Abb.45-47).
- 3) Abnahme der Höhe der Silanolbande gegen die Intensität der H-Brückenbande. (Abb.48-50).
- 4) Intensität der Bande der freien Alkohol-OH-Gruppen, als Maß für die Anzahl der nur als H-Brückenakzeptor wirkenden Alkoholmoleküle in der adsorbierten Phase, gegen die Höhe der CH-Bande. (Abb.51,52).

Die Korrelation 1 in Abb.42-44 soll zeigen, in welchem Maße die geminalen und isolierten Silanolgruppen an der Adsorption der einzelnen Adsorptive beteiligt sind. Wie bei allen anderen aufgestellten Korrelationen betrug die Adsorptionstemperatur ca. 85°C , bedingt durch die Temperatur der Probe im IR-Strahl bei Normalbetrieb des Spektrographen.

Aus Gründen der besseren Auswertbarkeit wurde für t-BuOH und DPÄ die Höhe der CH-Bande bei 2980 cm^{-1} (asymmetrische Streckschwingung), für 224TMP die Höhe der CH-Bande bei 2860 cm^{-1} (symmetrische Streckschwingung) gewählt.

Die Korrelation liefert keine Gerade, wie es bei einer Adsorptionsform mit konstantem Verhältnis zwischen der Zahl der adsorbierten Moleküle und der Anzahl der gestörten Silanolgruppen zu erwarten wäre. Vielmehr nimmt die Höhe der Silanolbande bei kleinen Belegungen zunächst nur gering ab und wird erst bei höheren Belegungen stark abgebaut. Dieser

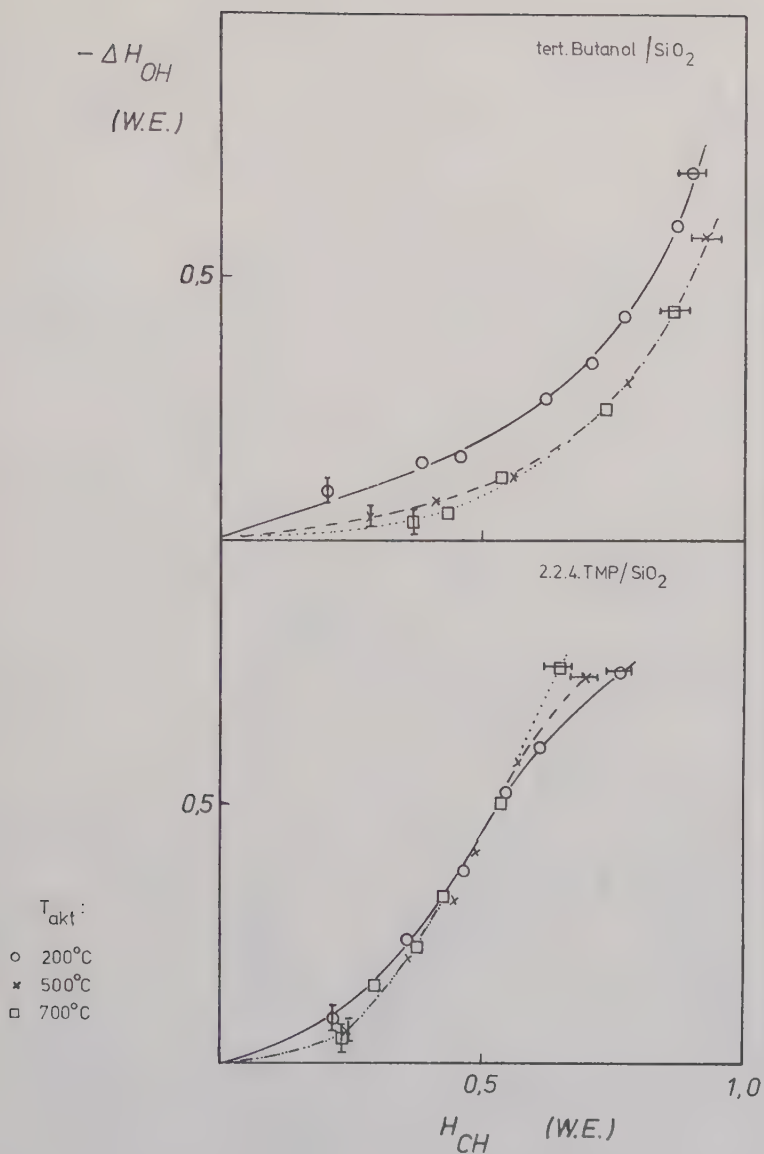


Abb.42,43: Abnahme der Höhe der Silanolbande gegen die Höhe der CH-Bande in willkürlichen Einheiten (W.E.).

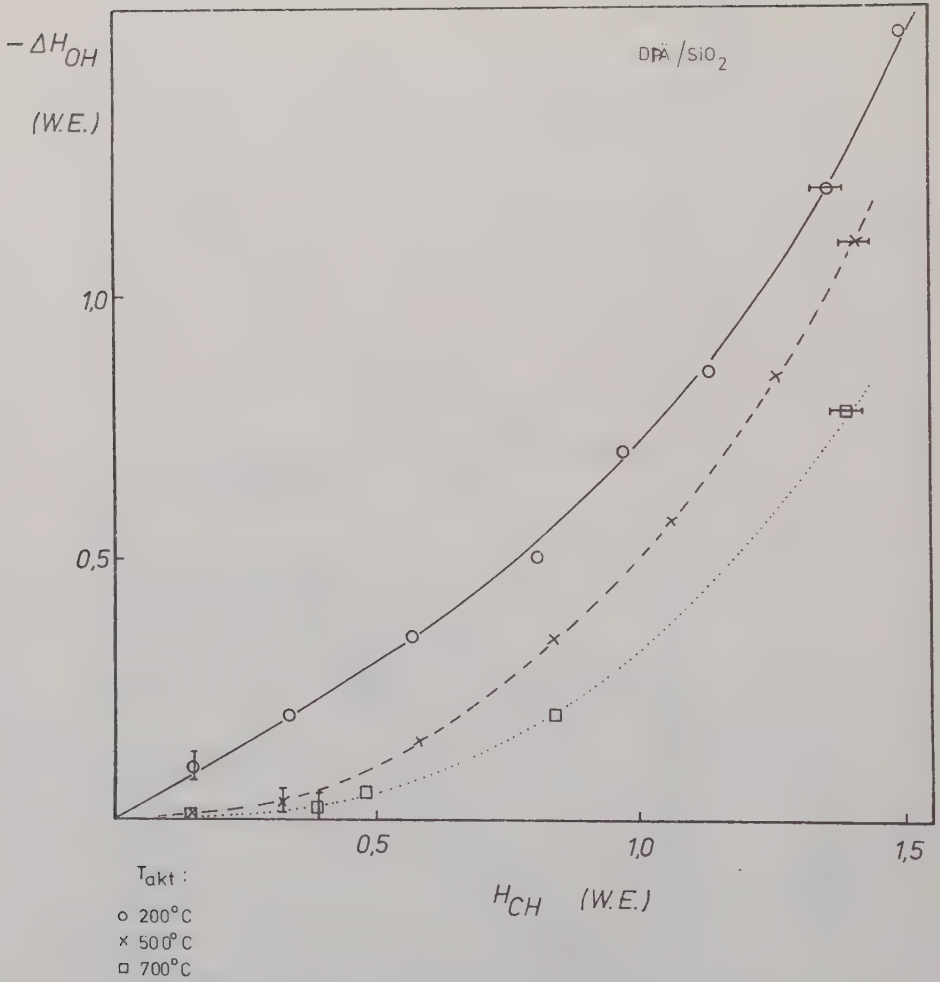


Abb.44: Abnahme der Höhe der Silanolbande gegen die Höhe der CH-Bande in willkürlichen Einheiten (W.E.).

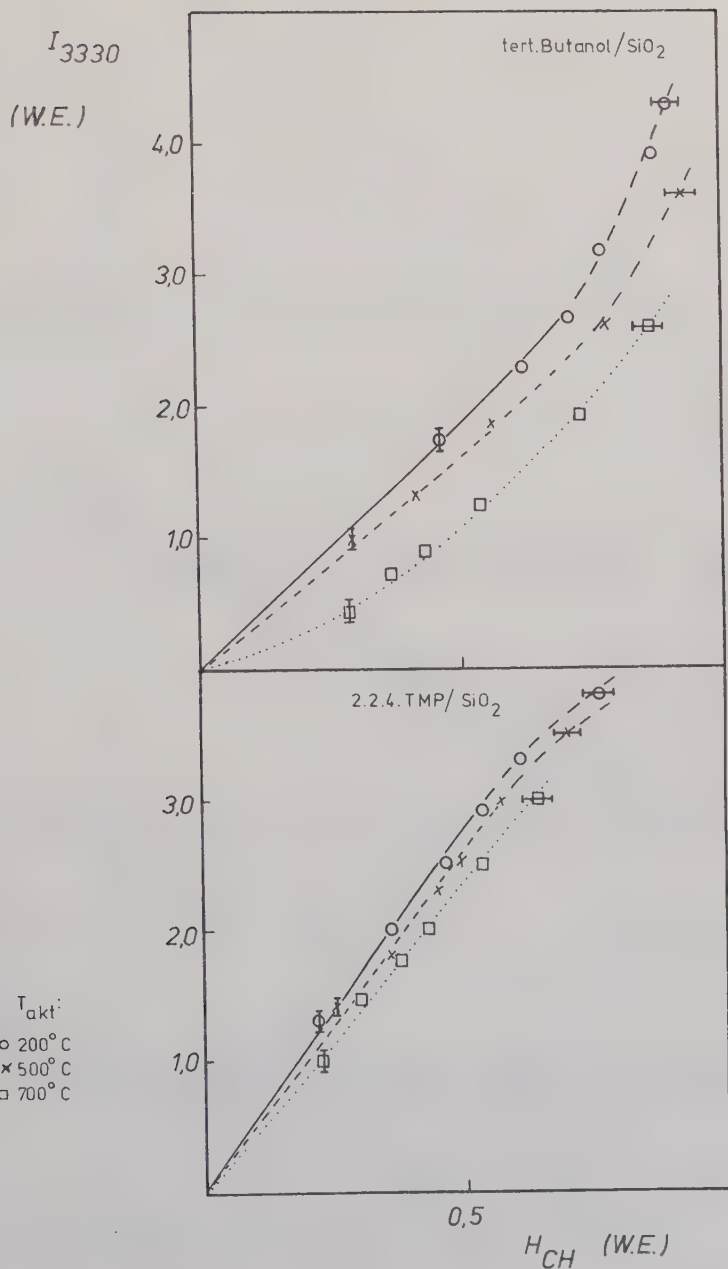


Abb.45,46: Intensität der H-Brückenbande gegen die Höhe der CH-Bande in willkürlichen Einheiten (W.E.).

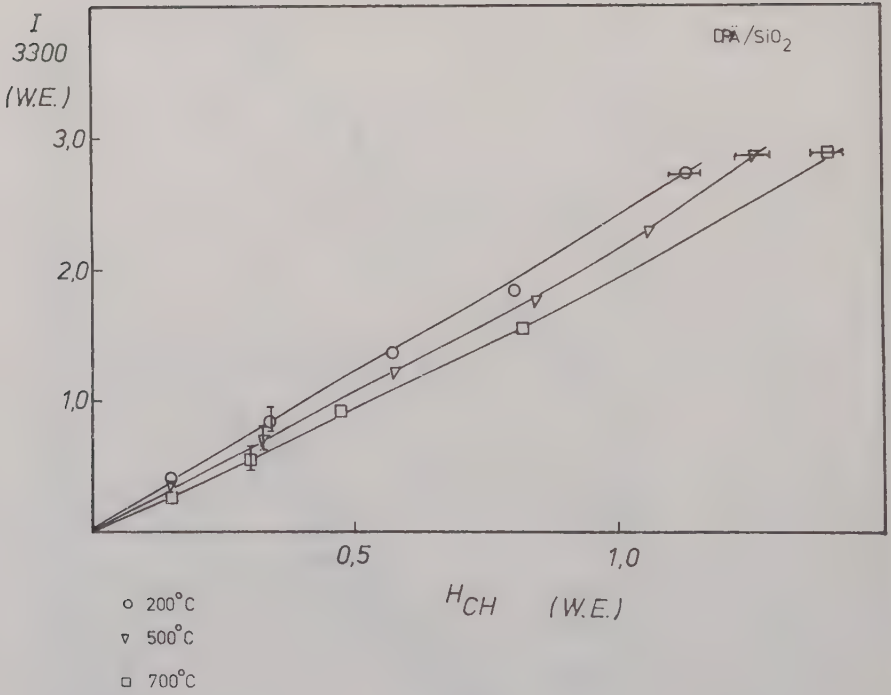


Abb.47: Intensität der H-Brückenbande gegen die Höhe der CH-Bande in willkürlichen Einheiten (W.E.).

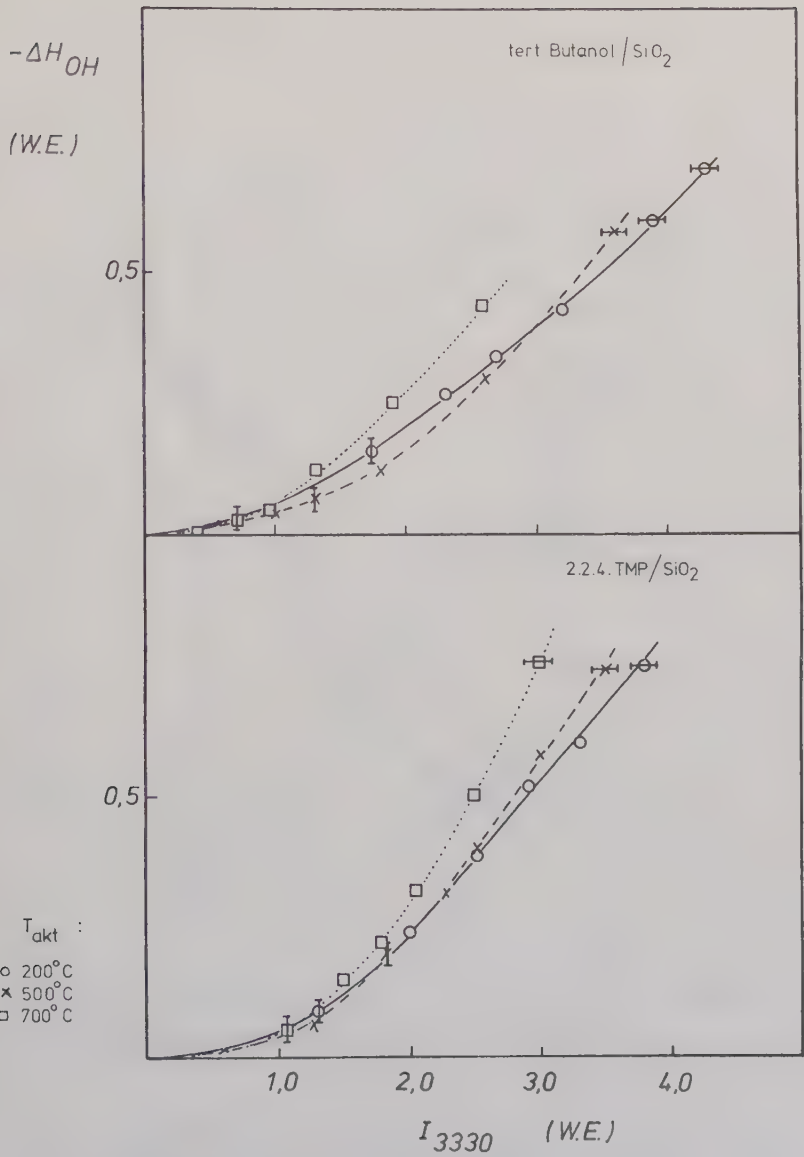


Abb.48,49: Abnahme der Höhe der Silanolbande gegen die Intensität der H-Brückenbande in willkürlichen Einheiten (W.E.).

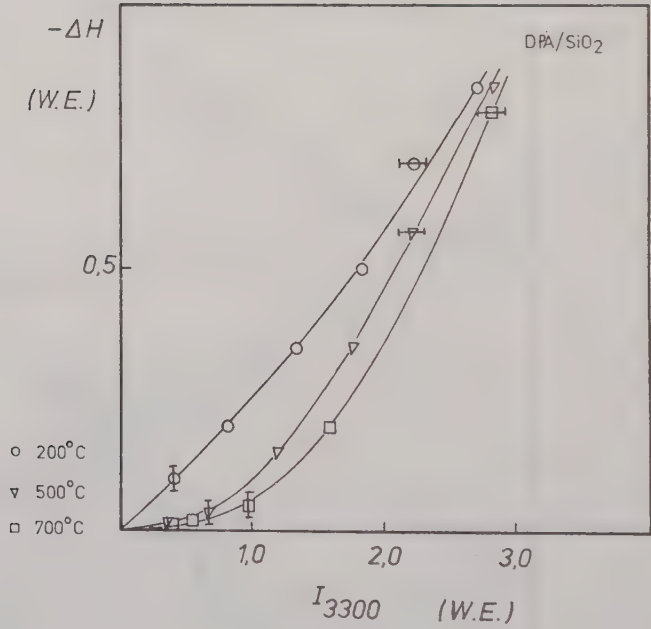


Abb.50: Abnahme der Höhe der Silanolbande gegen die Intensität der H-Brückenbande in willkürlichen Einheiten (W.E.).

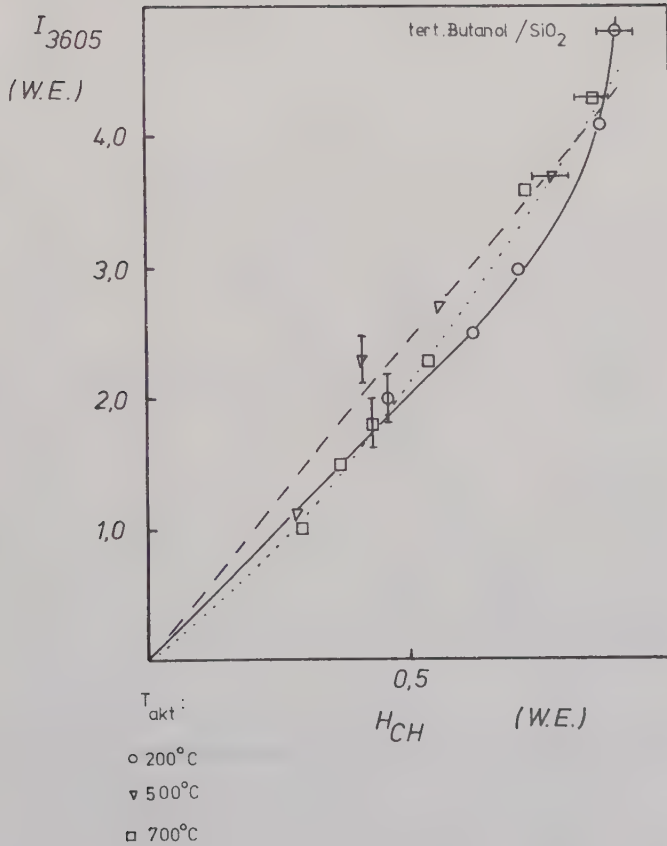


Abb.51: Intensität der Bande der freien Alkohol-OH-Gruppen gegen die Höhe der CH-Bande in willkürlichen Einheiten (W.E.).

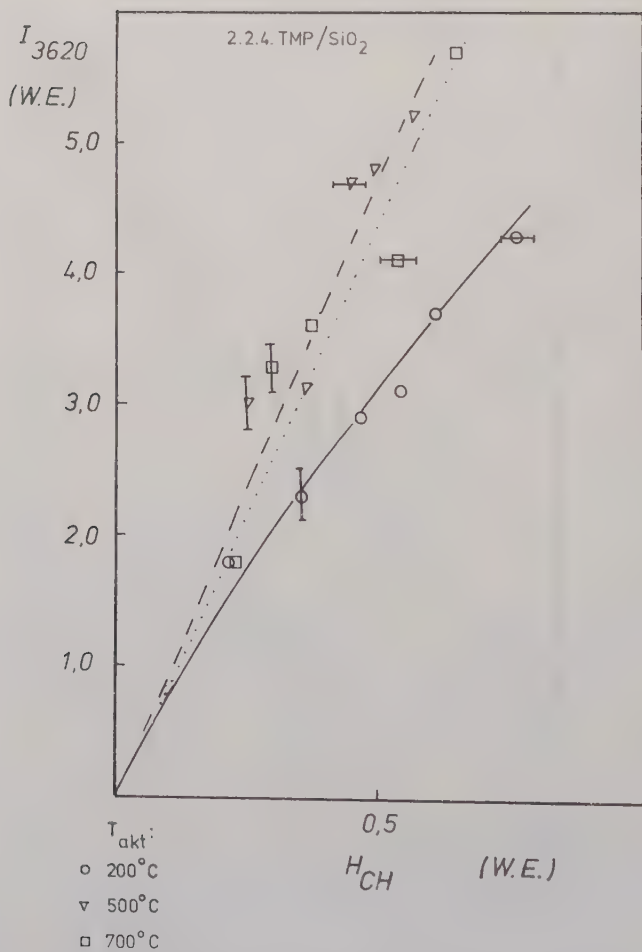


Abb.52: Intensität der Bande der freien Alkohol-OH-Gruppen gegen die Höhe der CH-Bande in willkürlichen Einheiten (W.E.).

Effekt nimmt mit steigender Ausheiztemperatur zu.

Die Korrelation 2 in Abb.45-47 soll zeigen, wie sich das Verhältnis von bei der Adsorption gebildeten H-Brücken pro adsorbiertes Molekül mit der Belegung ändert. Mit geringen Abweichungen bei Belegungen über $\theta=0,5$ verläuft die Korrelation nahezu in einer Geraden. Die Steigung der Geraden nimmt mit der Ausheiztemperatur leicht ab. Lediglich die Korrelation für t-BuOH/SiO₂(700°C) zeigt bei kleinen Belegungen einen flacheren Verlauf und steigt erst mit zunehmender Belegung steiler an. Nach diesem Verlauf der Korrelationen scheint das Verhältnis von bei der Adsorption gebildeten H-Brücken pro adsorbiertem Molekül nahezu konstant zu sein.

In Abb.48-50 soll die Korrelation der Abnahme der Höhe der Silanolbande bei der Adsorption mit der Intensität der H-Brückenbande zeigen, inwieweit die Oberflächen-OH-Gruppen, die nicht miteinander wechselwirken, an der Bildung von H-Brücken bei der Adsorption beteiligt sind. Der Verlauf der Korrelationen gleicht qualitativ dem der Korrelationen in Abb.42-44 mit der Abnahme der Höhe der Silanolbande gegen die Höhe der CH-Bande. Trotz Bildung von H-Brücken werden zunächst keine, oder nur wenige isolierte und geminale Silanolgruppen gestört. Erst mit Zunahme der Anzahl der gebildeten H-Brücken nimmt die Störung der Silanolgruppen stark zu und das Verhältnis von H-Brücken zu gestörten Silanolgruppen bleibt ungefähr konstant, in den Grenzen der Auswertegenauigkeit.

Im Gegensatz zur Adsorption der beiden Alkohole verläuft die Korrelation der Ätheradsorption bei 200°C Ausheiztemperatur im ersten Abschnitt steiler. Ihre Steigung nimmt mit steigender Anzahl von H-Brücken nur noch wenig zu.

Die Korrelation der Intensität der Bande der freien Alkohol-OH-Gruppen gegen die Höhe der CH-Bande in Abb.51,52 soll zeigen, ob abhängig von der Belegung der Alkohol neben seiner H-Brückenakzeptoreigenschaft auch als H-Brückendonator, z.B. in Clustern auftritt, wodurch die Schwingung der freien OH-Gruppen gestört würde.

Die Werte streuen sehr stark, da sich die Intensität der Bande der freien Alkohol-OH-Gruppen nur sehr schwer auswerten läßt. Diese Bande wird teilweise von der breiten H-Brückenbande überdeckt. Als genereller Trend ist jedoch deutlich zu erkennen, daß das Verhältnis von freien OH-Gruppen adsorbierter Moleküle zur Gesamtzahl adsorbierter Moleküle konstant ist. Bei der Adsorption von t-BuOH an SiO_2 ist eine Abhängigkeit der Steigung der Geraden von der Ausheiztemperatur nicht erkennbar im Rahmen der Genauigkeit der Darstellung. Für die Adsorption von 224TMP an SiO_2 zeigt die Korrelation bei 200°C Ausheiztemperatur eine deutlich geringere Steigung als bei den beiden anderen Ausheiztemperaturen. Irgendwelche Effekte bei kleinen Belegungen, vergleichbar denen bei der Darstellung der Abnahme der Höhe der Silanolbande gegen die Höhe der CH-Bande oder die Intensität der H-Brückenbande, treten nicht auf.

7. Infrarotspektroskopische Untersuchungen im Oberschwingungsbereich.

7.1. Flüssigkeitsspektren

Um die Zuordnung der Adsorptionsbanden zu erleichtern, wurden zunächst Flüssigkeitsspektren der Adsorptive aufgenommen. Zusätzlich wurden noch Spektren von t-BuOD und t-BuOH- d_9 ausgewertet. Alle Flüssigkeiten, ausgenommen t-BuOD, wurden in verschiedener Konzentration in CCl_4 spektroskopiert.

Abb. 53-57 zeigen die Spektren der untersuchten Flüssigkeiten. In Tab. 5 sind die beobachteten Grund-, Ober- und Kombinationsschwingungsbanden aller untersuchten Alkohole und von DPÄ zusammengestellt und zugeordnet (1, 3, 63-70). Die angegebenen Anharmonizitäten $X_{1,2}$ sind nach Sandorfy (3) mit Gl. 29 definiert.

$$X_{1,2} = \nu_{01} - \frac{\nu_{02}}{2} \quad (29)$$

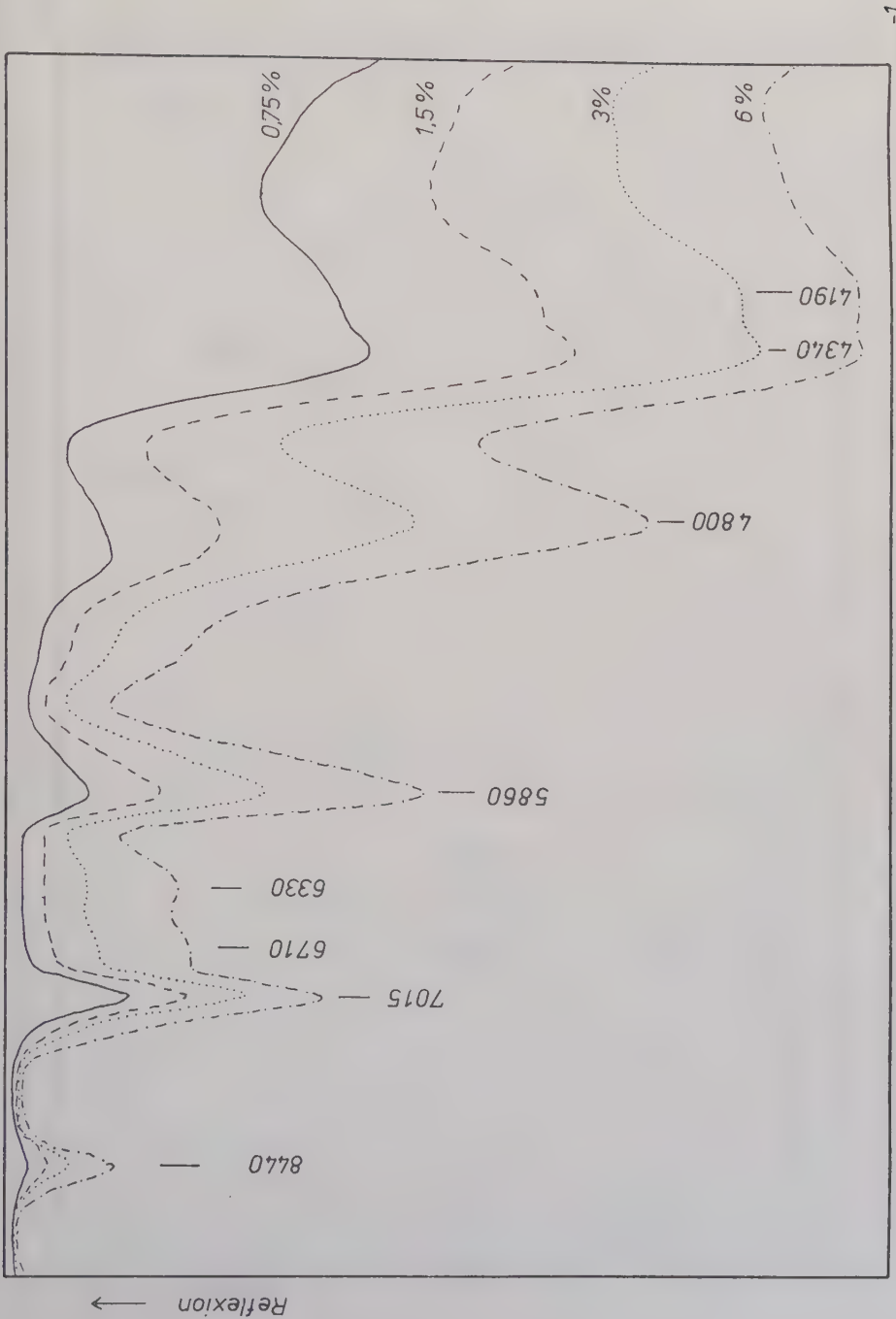
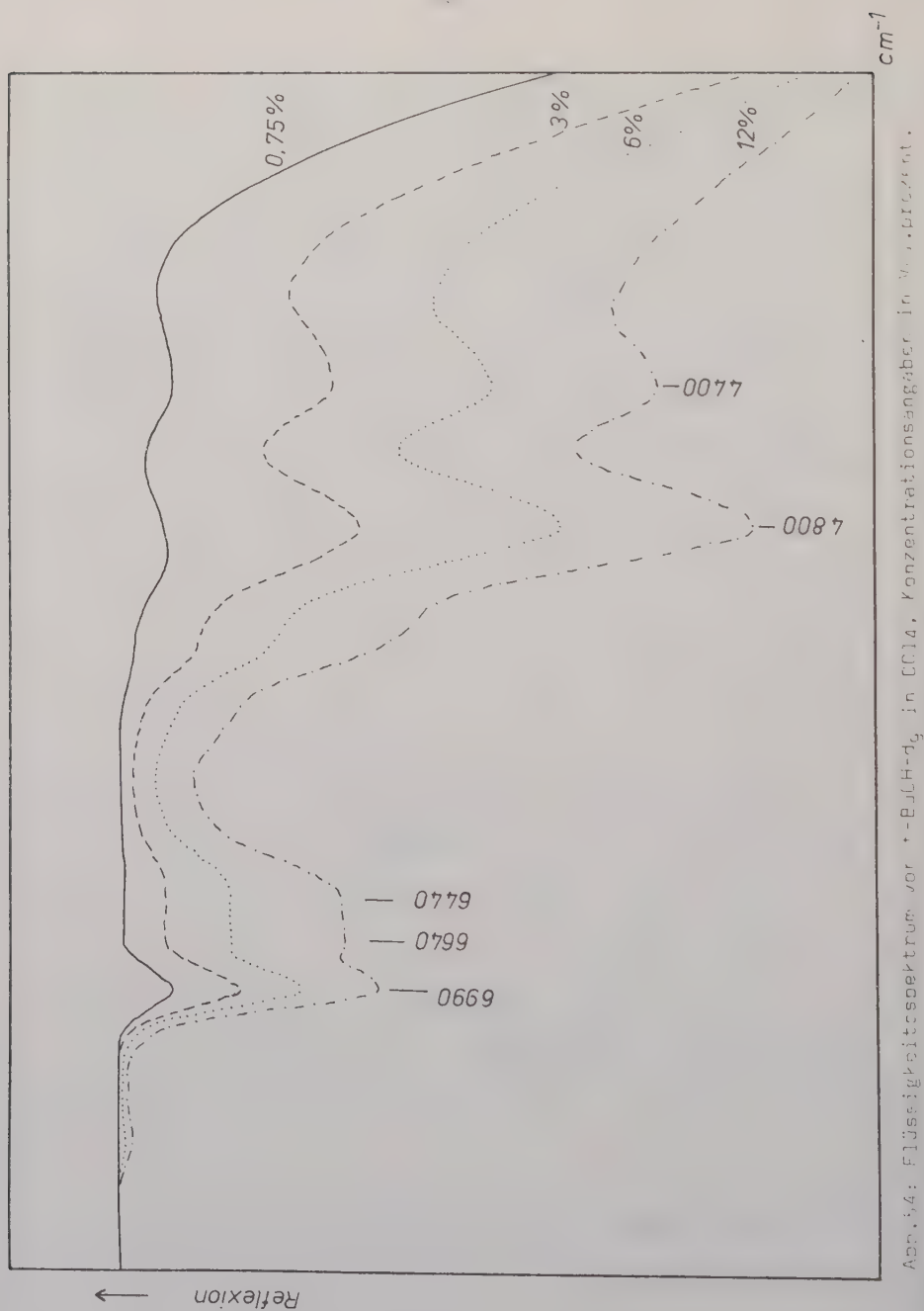
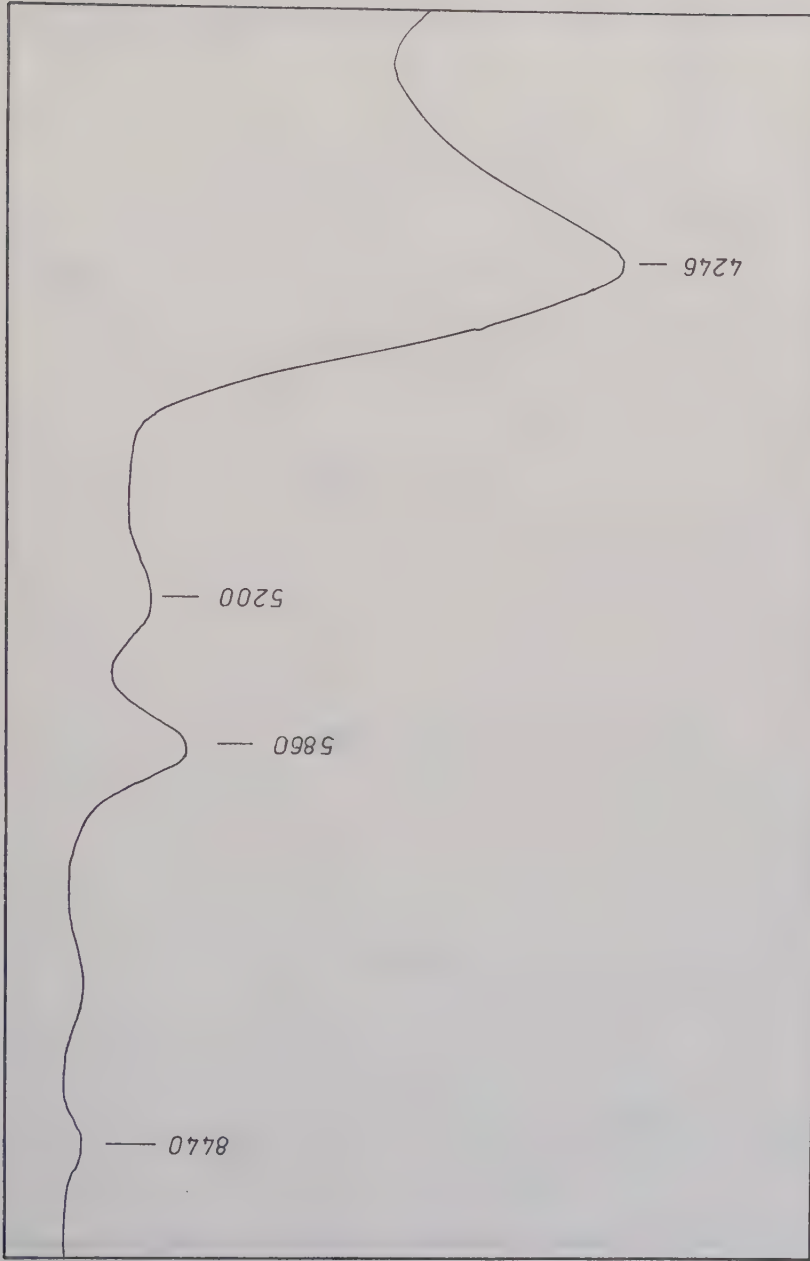


Abb. 53: Flüssigkeitsspektrum von t-BuOH in CCl₄, Konzentrationsangaben in Vol.prozent.



cm⁻¹



Reflexion →

Abb. 55: Flüssigkeitsspektrum von t-BuOO.

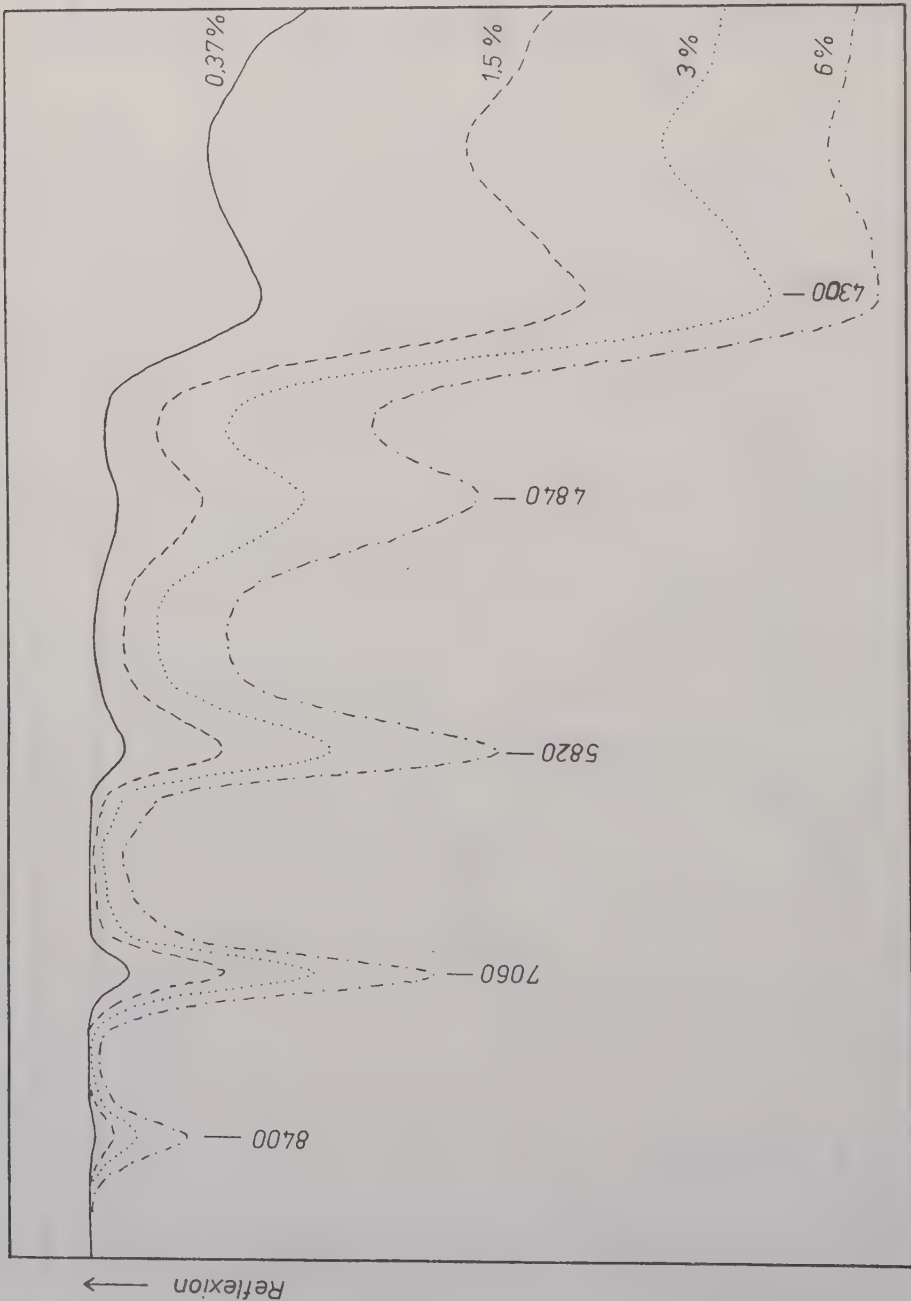


Abb. 56: Flüssigkeitsspektrum von 224TMP in CCl_4 , Konzentrationsangaben in Vol.prozent.

cm^{-1}

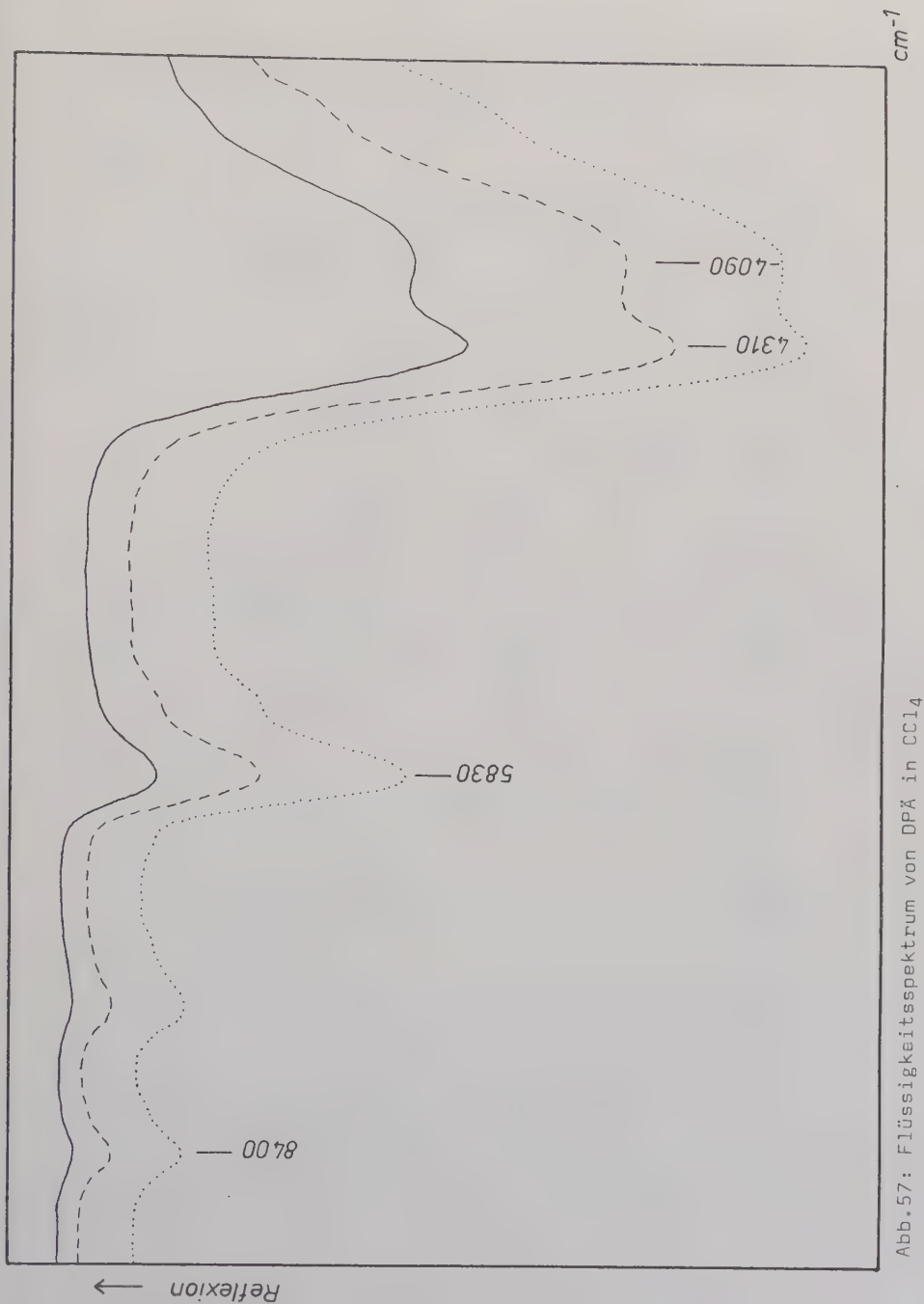


Abb.57: Flüssigkeitsspektrum von DP4 in CCl4

Tab.5: Grund-, Ober- und Kombinationsschwingungsbanden
der untersuchten Flüssigkeiten

1) t-BuOH

ν_{01}	ν_{02}	ν_{03}	Komb. $X_{1,2}$	Zuordnung
2970	5860	8440	40	CH_3 (antisymm.)
2870				CH_3 (symm.)
3620	7015		112	OH
2670	5200		70	OD
2230	4400		30	CD
3460	6710		105	Oligomere
3370	6330		205	Polymere
1140				δOH
			4800	$\nu\text{OH} + \nu\text{CO}$
			4246	$\nu\text{OD} + \delta\text{OD}$
1468				δCH_3 (antisymm.)
1365				δCH_3 (symm.)
			4340	$\nu\text{CH}_3 + \delta\text{CH}_3$
1205				CO
			4190	$\nu\text{CH}_3 + \nu\text{CO}$

2) 224TMP

ν_{01}	ν_{02}	ν_{03}	Komb. $X_{1,2}$	Zuordnung
3645	7060		115	OH
2960	5820		50	CH_3 (antisymm.)
2870				CH_3 (symm.)
1471				δCH_3 (antisymm.)
1365				δCH_3 (symm.)
1170				CO
1115				δOH
3510				Oligomere
			4840	$\nu\text{OH} + \nu\text{CO}$
			4300	$\nu\text{CH}_3 + \delta\text{CH}_3$

Tab.5: Fortsetzung

3) DPÄ

ν_{01}	ν_{02}	ν_{03}	Komb.	$X_{1,2}$	Zuordnung
2970	5830			55	CH_3 (antisymm.)
2875	5470	8400		140	CH_3 (symm.)
1465					δCH_3 (antisymm.)
1365					δCH_3 (symm.)
1110					CO
			4310		$\nu\text{CH}_3 + \delta\text{CH}_3$
			4090		$\nu\text{CH}_3 + \nu\text{CO}$
7190					Verunreinigungen (H_2O)

Die Schwingungsfrequenzen in Tab.5 sind in cm^{-1} angegeben.

Die Zuordnung besonders der Kombinationsbanden wurde durch Vergleich mit den Spektren deuterierter Spezies von t-BuOH erleichtert. Zur entgeltigen Entscheidung, welche Schwingungen kombinieren können, wurde die Symmetrierasse der einzelnen Schwingungen der Alkoholmoleküle durch Vergleich mit tabellierten Werten des Methanolmoleküls (71) ermittelt, da nur Schwingungen gleicher Symmetrierasse kombinieren können. Diese Bedingung ist für alle angegebenen Kombinationsbanden der Fall.

Die Verbreiterung der Banden ist durch die Verwendung des Reflexionszusatzes auch bei der Aufnahme der Flüssigkeitsspektren bedingt.

Anzeichen von oligomeren und polymeren Strukturen sind nur bei t-BuOH erkennbar. Die Bande bei 6330 cm^{-1} kann durch Vergleich mit Spektren von Methanol und anderen Alkoholen (64,65) einer polymeren Struktur zugeordnet werden. Die höherliegende Bande bei 6710 cm^{-1} wird Oligomeren zugeordnet. Beide Banden nehmen mit zunehmender Verdünnung ab.

Die Kombinationsbande $\nu\text{OH} + \nu\text{CO}$ von t-BuOH und 224TMP wird mit zunehmender Verdünnung zu höheren Wellenzahlen verschoben.

ben. Bei t-BuOH verschiebt sie sich von 4800 cm^{-1} nach 4940 cm^{-1} , bei 224TMP von 4840 cm^{-1} nach 4880 cm^{-1} . Die Oberschwingung ν_{02} der OH-Streckschwingung verändert ihre Frequenz bei Konzentrationsänderungen nicht. Auffallend ist der große Unterschied in der Verschiebung von $\nu_{\text{OH}} + \nu_{\text{CO}}$ zwischen t-BuOH und 224TMP. Die Verschiebung um 40 cm^{-1} bei 224TMP deckt sich mit der Verschiebung der freien OH-Schwingung im Grundschriftungsbereich. Dort traten zwei Banden auf bei 3645 cm^{-1} und bei 3605 cm^{-1} , bei starker, bzw. geringer Verdünnung. Ursache dieser Verschiebung dürfte bei der Grund- wie bei der Oberschwingung die Störung der Hydroxylgruppe durch die Bildung von Dimeren sein.

Bei t-BuOH läßt sich mit steigender Alkoholkonzentration im Lösungsmittel nur eine Verschiebung der Grundschriftung der freien OH-Gruppe um maximal 10 Wellenzahlen feststellen. Die starke Verschiebung der Kombinationsschriftungsbande $\nu_{\text{OH}} + \nu_{\text{CO}}$ kann auch nicht durch die CO-Schriftung verursacht sein, da im Grundschriftungsbereich eine Verschiebung dieser Banden in Abhängigkeit von der Verdünnung nicht erkennbar ist.

7.2. Siliziumdioxidoberfläche nach der Vorbehandlung

Das Spektrum der ausgeheizten Siliziumdioxidoberfläche im Oberschwingungsbereich (Abb.58) zeigt zwei intensive Banden bei 7285 cm^{-1} und bei 4550 cm^{-1} . Die Bande bei 7285 cm^{-1} wird der Oberschwingung ν_{02} der ungestörten Silanolgruppen zugeordnet. Die entsprechende Bande der deuterierten Oberfläche liegt bei 5460 cm^{-1} . Die Bande bei 4550 cm^{-1} wird der Kombinationsschwingung $\nu_{\text{OH}} + \delta_{\text{OH}}$ der ungestörten Silanolgruppen zugeordnet (45).

Die Intensität der Oberschwingungsbanden nimmt mit steigender Ausheiztemperatur und damit kleiner werdender Oberflächen-OH-Gruppendichte deutlich ab. Etwas geringer ist die Abnahme der Intensität der Kombinationsschwingungsbande.

Eine Struktur der Banden, vergleichbar mit der Silanolbande im Grundschriftungsbereich, ist nicht erkennbar. Dies dürfte auf die Methode der Aufnahme der Spektren in Reflexion zurückzuführen sein. Diese Methode führt zu einer Verbreiterung der Banden und hat ein geringeres Auflösungsvermögen.

7.3. Adsorptionsspektren

7.3.1 $t\text{-BuOH/SiO}_2$

Als Beispiel für die Adsorption von $t\text{-BuOH}$ an Siliziumdioxid zeigt Abb.59 Spektren bei 25°C Adsorptionstemperatur, verschiedener Belegung und an einer bei 200°C ausgeheizten Oberfläche.

Mit zunehmender Belegung werden die Oberflächenbanden abgebaut und es treten neue Banden auf bei 8440 , 6960 , 5890 , 5790 , 4860 , 4800 , 4370 , 4190 cm^{-1} . Die Banden bei 8440 , 5890 , 5790 cm^{-1} sind die Oberschwingungen der CH-Streckschwingung. Bei 4860 , 4800 , 4370 , 4190 cm^{-1} liegen die Kombinationsschwingungen des adsorbierten Alkohols (Zuordnung siehe Tab.5). Das Maximum der Bande $\nu_{\text{OH}} + \nu_{\text{CO}}$ der freien Alkohol-OH-Gruppen verschiebt sich ähnlich wie in der

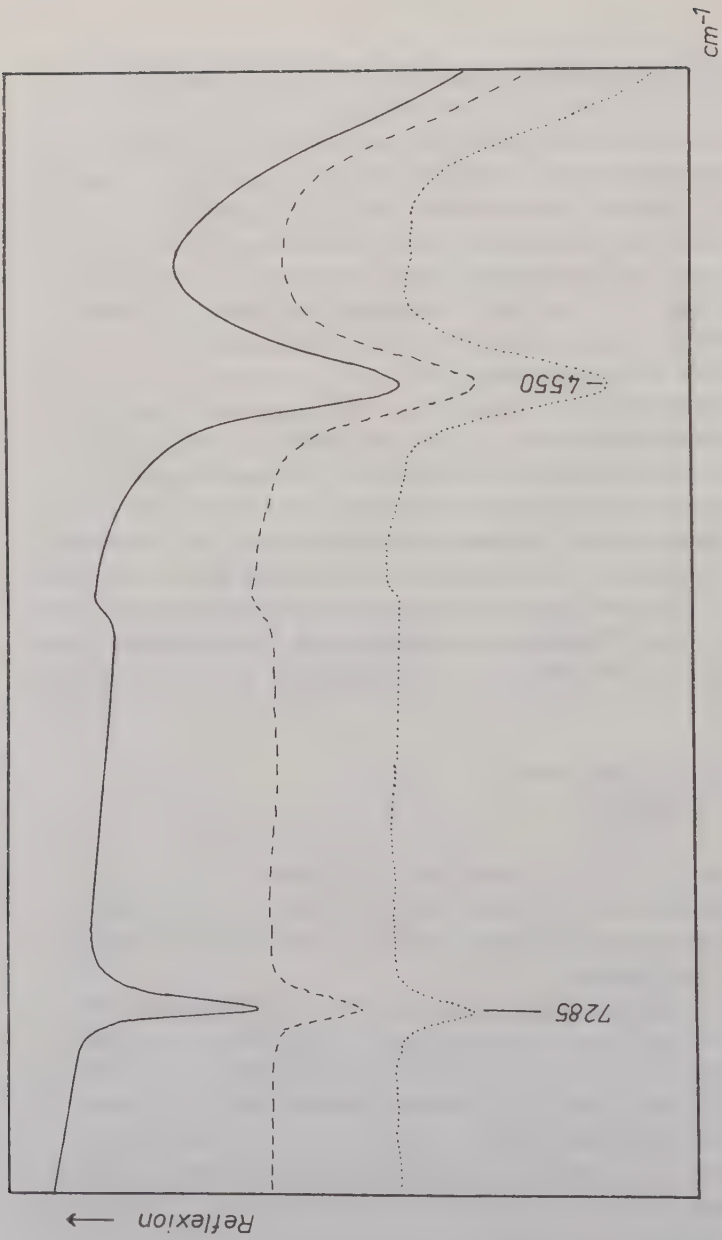


Abb.58: Oberschwingungsspektren der Siliziumdioxidoberfläche
— 200°C, ---- 500°C, 700°C Ausheiztemperatur

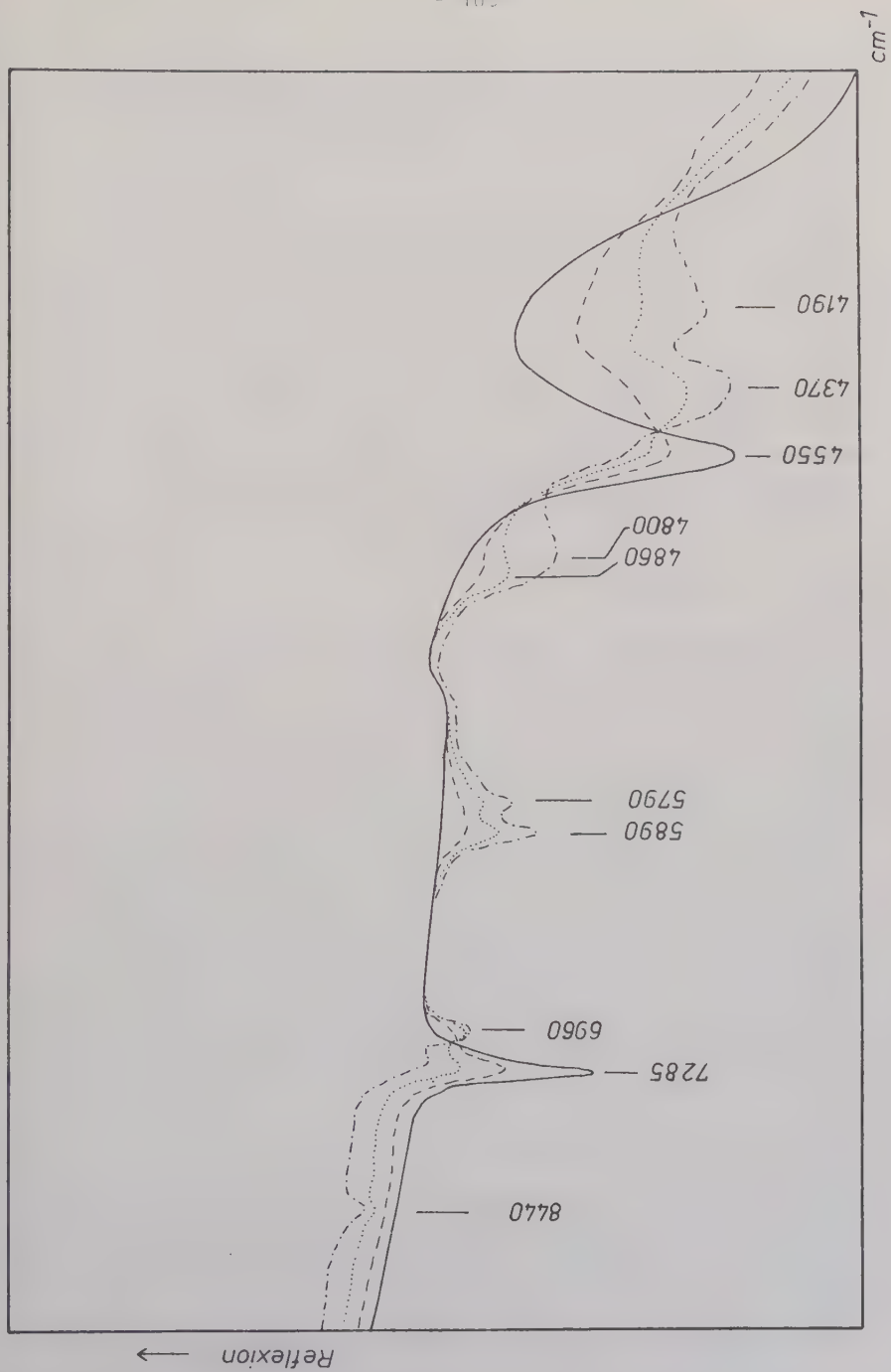


Abb. 59: Adsorptionsspektren von t-BuOH an SiO₂ (200°C)

— Untergrund --- $\theta = 0,1$ $\theta = 0,25$ - · - · $\theta = 1,0$ - - - $\theta = 1,0$

flüssigen Phase mit zunehmender Belegung von 4860 nach 4800 cm^{-1} . Die Intensitäten der Banden bei 5890 cm^{-1} und 4860 bzw. 4800 cm^{-1} wurden als Maß für die relative Anzahl der adsorbierten Moleküle benutzt.

Bei der Adsorption wird die Bande der ungestörten Silanolgruppen abgebaut und ihr Maximum verschiebt sich dabei von 7285 nach 7180 cm^{-1} . Gleichzeitig erscheint die Bande der freien Alkohol-OH-Gruppen bei 6960 cm^{-1} , um 55 Wellenzahlen tiefer, als im Flüssigkeitsspektrum. Die Kombinationsschwingungsbande $\nu\text{OH} + \delta\text{OH}$ der Silanolgruppen wird bei der Adsorption ebenfalls abgebaut. Sie verschiebt sich dabei von 4550 nach 4520 cm^{-1} und verschwindet bei höherer Belegung in der hochfrequenten Flanke der Alkohol-Kombinationsschwingungsbande $\nu_{\text{CH}} + \delta_{\text{CH}}$ bei 4370 cm^{-1} .

7.3.2. 224TMP/SiO₂

Die Adsorptionsspektren des sterisch stark gehinderten Alkohols 224TMP bei verschiedener Belegung und 25°C Adsorptionstemperatur zeigen die gleichen Banden, wie die Adsorptionsspektren von t-BuOH. Als Beispiel ist in Abb.60 die Adsorption an einer bei 500°C ausgeheizten Oberfläche gewählt worden. Bei Adsorption erscheinen die Banden des Alkohols bei 8440, 7010, 5840, 4340 cm^{-1} . Die Oberschwingungsbande der Silanolgruppen verschiebt sich mit steigender Belegung von 7285 nach 7180 cm^{-1} . Ebenso verschiebt sich die Kombinationsschwingungsbande $\nu\text{OH} + \delta\text{OH}$ der Silanolgruppen bei Adsorption von 4540 nach 4520 cm^{-1} . Beide Banden verschwinden bei höherer Belegung. Die Bande $\nu\text{OH} + \nu\text{CO}$ der freien Alkohol-OH-Gruppen wird mit zunehmender Belegung nicht verschoben.

7.3.3. DPÄ/SiO₂

Abb.61 zeigt die Adsorptionsspektren von DPÄ an Siliziumdioxid bei 700°C Ausheiztemperatur und 28°C Adsorptionstemperatur. Bei Adsorption verschiebt sich die Oberschwin-

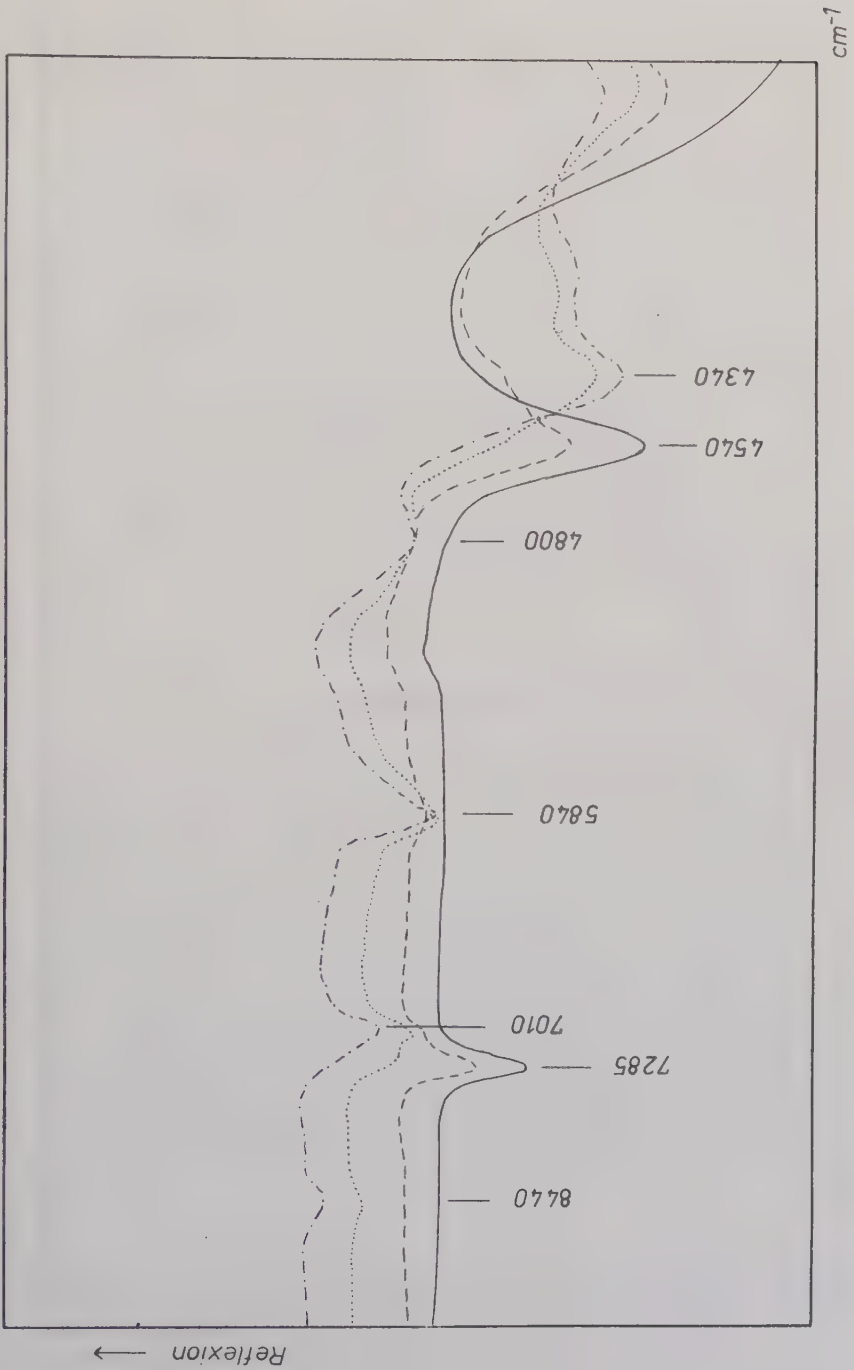


Abb. 60: Adsorptionsspektren von 224TMP an SiO₂ (500°C)

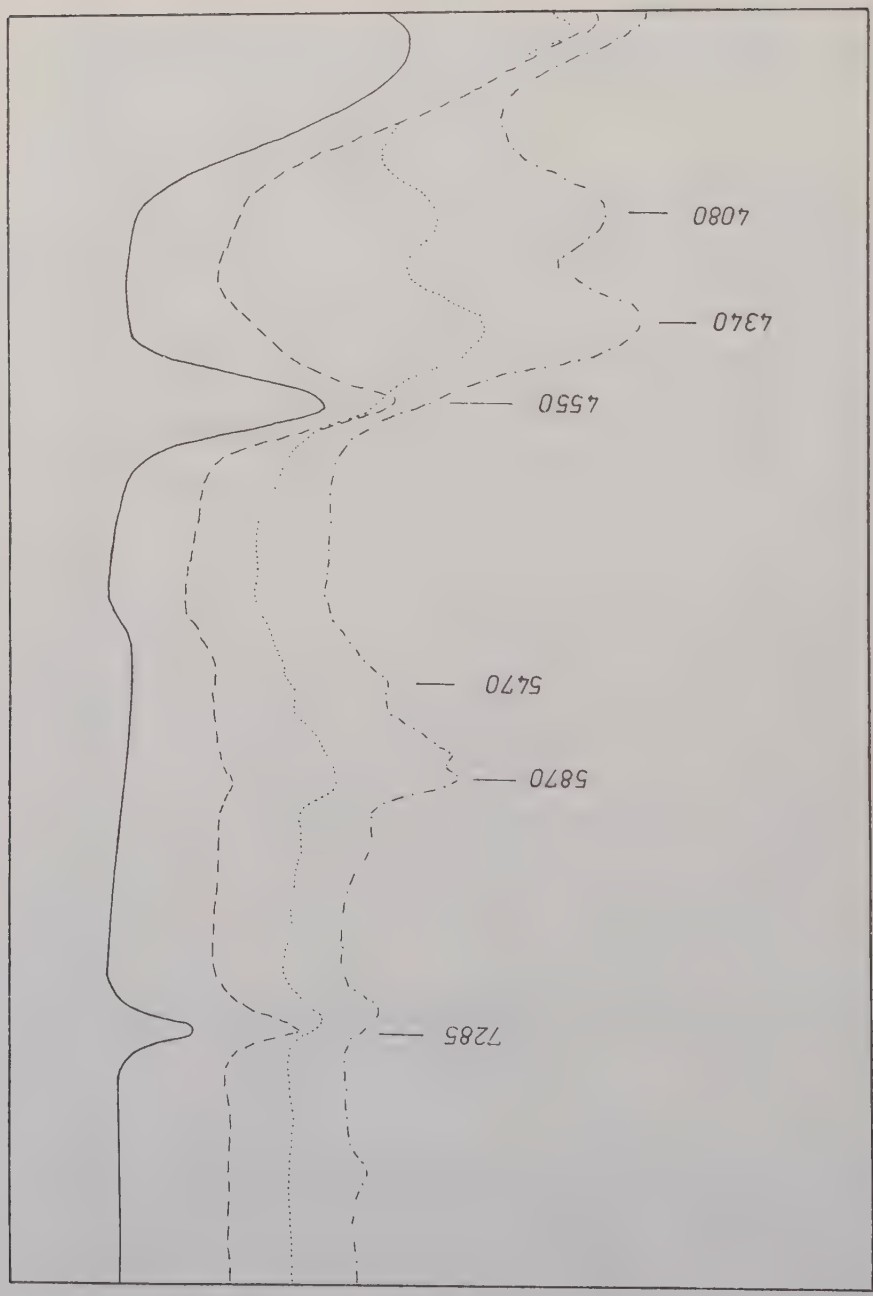


Abb. 61: Adsorptionsspektren von DPX an SiO_2 (700°C), — Untergrund --- $\theta = 0,1$... $\theta = 0,8$ -.-. $\theta = 1,0$ cm⁻¹

gungsbande der Silanolgruppen von 7285 nach 7165 cm^{-1} und wird dabei abgebaut. Bei den erreichten Belegungen verschwindet sie jedoch nicht ganz, während die Kombinations-schwingungsbande $\nu\text{OH} + \delta\text{OH}$ der Silanolgruppen bei hohen Belegungen völlig in der höherfrequenten Flanke der Ätherbande bei 4340 cm^{-1} verschwindet. Das Maximum der Oberflächenkombinationsschwingungsbande verschiebt sich mit zunehmender Belegung von 4550 nach 4540 cm^{-1} . Die Ätherkombinationsschwingungsbande bei 4340 cm^{-1} und die Bande bei 5870 cm^{-1} (ν_{O_2} CH) wurden als Maß für die adsorbierte Menge von DPÄ benutzt. Weitere Ätherbanden treten auf bei 4080 cm^{-1} und bei 5470 cm^{-1} bei höheren Belegungen.

Bei allen untersuchten Systemen ist zu beobachten, daß die Intensität der Banden mit steigender Ausheiztemperatur und damit abnehmender Oberflächen-OH-Gruppenkonzentration geringer wird. Irgendwelche Veränderungen in der Struktur einzelner Banden in Abhängigkeit von der Ausheiztemperatur ist nicht feststellbar.

7.3.4. Anharmonizitäten und Verschiebungen der Silanolbanden

Bei allen besprochenen Systemen ergeben sich belegungsabhängige Verschiebungen der Ober- bzw. Kombinationsschwingungsbanden der Silanolgruppen. In Tab.6 sind diese Verschiebungen $\Delta\nu$ zwischen ausgeheizter Oberfläche und voll belegter Oberfläche zusammengestellt. Zusätzlich sind die Anharmonizitäten $X_{1,2}$ und ihre Änderung $\Delta X_{1,2}$ angegeben. Parameter ist die Ausheiztemperatur. Die Auswertung ist mit verhältnismäßig großem Fehler behaftet, da besonders die Lage der Kombinationsschwingungsbande bei höheren Belegungen schwer zu bestimmen ist. Die angegebenen Verschiebungen der Kombinationsschwingungsbande bei der Adsorption von DPÄ liegen daher im Bereich des Auswertefehlers.

Tab.6: Verschiebungen und Anharmonizitäten der Silanolbanden ν_{OH} und $\nu_{OH} + \delta_{OH}$ in cm^{-1} .

Adsorptiv	T_{akt}	$\Delta\nu_{OH}$	$X_{1,2}$	$\Delta X_{1,2}$	$\Delta(\nu_{OH} + \delta_{OH})$
t-BuOH	200°	60	105-135	30	30
	500°	100	105-155	50	40
	700°	105	102-155	52	30
224TMP	200°	60	100-130	30	25
	500°	105	102-155	52	20
	700°	125	112-175	62	20
DPÄ	200°	120	115-175	60	10
	700°	110	85-140	55	10
			$0:0 \rightarrow 1$		$0:0 \rightarrow 1$
Fehler		± 10	± 5	± 5	± 10

Bei beiden Alkoholen nimmt die Verschiebung der Silanolbande ν_{OH} mit der Ausheiztemperatur zu, mit einem deutlichen Sprung von 200° nach 500°C Ausheiztemperatur. Ebenso verhalten sich die Änderungen der Anharmonizitäten $X_{1,2}$.

Bei der Ätheradsorption ist diese Abhängigkeit von der Ausheiztemperatur nicht feststellbar. Die Verschiebung $\Delta\nu_{OH}$ der Silanolbande hat bei 200° und bei 700°C Ausheiztemperatur etwa den gleichen Wert, wie die Verschiebung bei der Alkoholadsorption an einer bei 700°C ausgeheizten Oberfläche. Die Änderungen der Anharmonizitäten verhalten sich ebenso.

Die Verschiebung der Kombinationsbande ist innerhalb der Auswertegenauigkeit von der Ausheiztemperatur unabhängig. Auffallend ist die Abhängigkeit von der Art des adsorbier-
ten Moleküls. Trotz des großen Auswertefehlers läßt sich erkennen, daß die Verschiebung der Kombinationsbande von t-BuOH über 224TMP nach DPÄ abnimmt.

7.4. Adsorptionsspektren bei erhöhter Adsorptionstempertur

Zusätzlich zu den oben dargestellten Adsorptionsspektren bei 25°C Adsorptionstemperatur wurden Adsorptionsspektren bei 80°C Adsorptionstemperatur aufgenommen von allen Systemen, in denen die thermodynamischen Ergebnisse zwei Äste der Adsorptionswärme bzw. der Adsorptionsentropie ergaben.

Leider zeigen diese Spektren keine Änderung in Lage und Form der Banden. Zusätzliche Banden treten neben den schon bei 25°C Adsorptionstemperatur auftretenden Banden nicht auf. Rückschlüsse auf Änderungen in der Adsorptionsstruktur sind daher aus den IR-spektroskopischen Untersuchungen im Oberschwingungsbereich nicht möglich. Auf eine Darstellung der Adsorptionsspektren bei 80°C Adsorptionstemperatur wurde verzichtet.

8. Dielektrische Verlustmessungen

Um neben den thermodynamisch berechneten Entropiewerten zusätzliche Informationen über das dynamische Verhalten der adsorbierten Schicht zu erhalten, wurden die dielektrischen Verluste bei der Adsorption der beiden Alkohole gemessen.

8.1. Theoretische Grundlagen

Der Begriff Dispersion bezeichnet allgemein die frequenzabhängige Variation einer Eigenschaft A, die aus einer Reaktion auf harmonische Störungen bestimmt wird. Diese Dispersion heißt normal (Abb.62) bzw. anormal (Abb.63), wenn das untersuchte System eine Eigenschwingung im Meßfrequenzbereich hat, oder nicht.

Abb.62: Frequenzabhängigkeit von ϵ' bzw. ϵ'' bei normaler Dispersion.

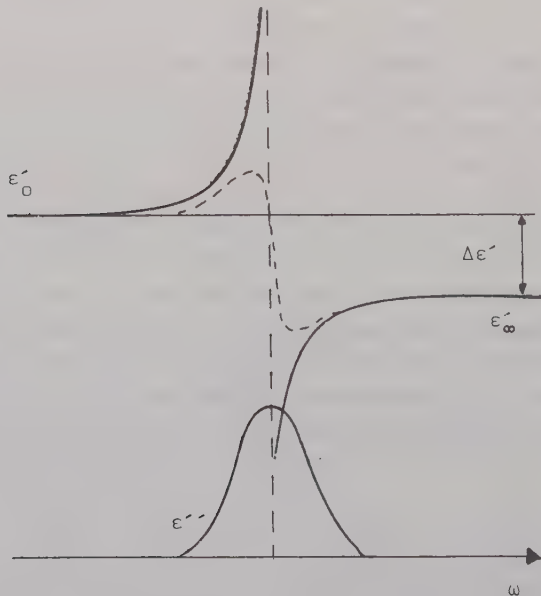
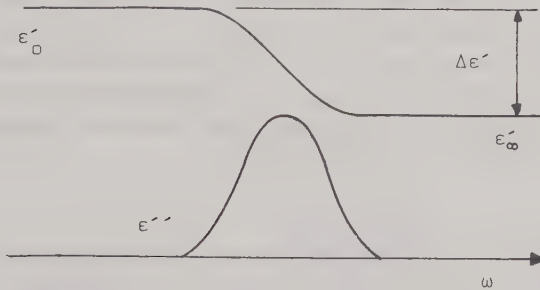


Abb.63: Frequenzabhängigkeit von ϵ' bzw. ϵ'' bei anormaler Dispersion



Im Grenzfall großer Dämpfung und gleichzeitiger Verschiebung der Resonanzfrequenz nach Null geht der Resonanzfall, die normale Dispersion, in den anormalen Dispersionsfall über. In jedem Bereich, in dem nun $\partial A / \partial \omega \neq 0$ gilt, entsteht zwischen Erregung und Reaktion des Systems eine Phasendifferenz, die man im Winkelmaß ausdrücken kann. Da sie ein Maß für Energieverluste darstellt, wird sie als Verlustwinkel δ bezeichnet. In der Praxis wird meist der Tangens des Verlustwinkels angegeben.

Diese allgemeinen Dispersionerscheinungen hat Debye auf elektrische Größen angewandt. Seine für Festkörper und Flüssigkeiten (72) entwickelte Dipoltheorie läßt sich im wesentlichen auch auf die Beschreibung der dielektrischen Eigenschaften adsorbierter Systeme übertragen (73,74). Man kann dabei von folgendem einfachen Modell ausgehen:

Ein Dipol der adsorbierten Schicht besitze zwei Gleichgewichtslagen A und B, die durch eine Potentialschwelle H getrennt sind. Zum Umlappen von A nach B muß der Dipol die Potentialschwelle, auch Aktivierungsenergie genannt, überwinden. Für die Relaxationszeit dieses Prozesses gilt:

$$\tau = \tau_0 e^{H/kT} \quad (30)$$

Das bedeutet, die Relaxationszeit τ und die Übergangswahrscheinlichkeit hängen im wesentlichen von der Aktivierungsenergie H und der absoluten Temperatur T ab. Dieses Modell, das für einen Dipol zwei oder mehrere Gleichgewichtslagen postuliert, beschreibt ein exponentielles Erreichen der Gleichgewichtspolarisation (75). Diesen Zusammenhang drücken die Debye-Gleichungen aus (Gl.31,32). Sie verbinden Real- und Imaginärteil der komplexen Dielektrizitätskonstanten (DK) ϵ' und ϵ'' mit der Frequenz ω .

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (31)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (32)$$

Der Tangens des Verlustwinkels $\text{tg}\delta$ ist in Gl.33 definiert:

$$\text{tg}\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (33)$$

ϵ_0 = statische Dielektrizitätskonstante

ϵ_{∞} = Dielektrizitätskonstante für sehr hohe Frequenzen

τ = Relaxationszeit

δ = Verlustwinkel

ω = Kreisfrequenz ($2\pi f$)

Die Frequenz ω_m , bei der ϵ'' bzw. $\text{tg}\delta$ ein Maximum besitzen, ist durch Gl.34 gegeben:

$$\omega_m = 1/\tau \quad (34)$$

Dieses Maximum wird verbreitert bei Vorhandensein einer Verteilung von Relaxationszeiten und Wechselwirkungen der Dipole untereinander. Liegen zwei oder mehrere Relaxationszeiten genügend weit auseinander, so können mehrere Maxima

auftreten.

Betrachtet man diese Erscheinung molekulardynamisch, dann geht man von einer kinetischen Betrachtungsweise der adsorbierten Schicht aus (76). Ausgangspunkt ist dabei die Adsorptionszeit τ_A , die Zeit, während der das Molekül an der Oberfläche adsorbiert ist. Nach Frenkel (77) besteht zwischen der Adsorptionszeit τ_A , der absoluten Temperatur T und der Adsorptionswärme q_A folgende Beziehung:

$$\tau_A = \tau_{A0} e^{q_A/kT} \quad (35)$$

Diese Gleichung ist formal vergleichbar mit Gl.30.

Die dielektrische Anregung einer adsorbierten Schicht läßt sich nach Ebert und Langhammer (78) mit Gl.35 vereinfacht darstellen. Ist die Adsorptionszeit groß gegen die Dauer einer Periode der erregenden elektromagnetischen Welle, d.h. $\tau_A \gg 1/\omega$, dann sind die Dipole während der Periodendauer an der Oberfläche gebunden und haben keine Orientierungsmöglichkeit. Kommt τ_A in die Größenordnung von $1/\omega$, d.h. $\tau_A \approx 1/\omega$, dann ist eine resonanzartige Anregung der Dipole möglich und die Dipole können zur Orientierungspolarisation beitragen. Wird $\tau_A \ll 1/\omega$, so verläßt ein adsorbiertes Molekül mit hoher Wahrscheinlichkeit die Oberfläche wieder, bevor sich das angelegte elektrische Wechselfeld aufbauen kann.

Überträgt man diese Verhältnisse auf die Relaxationszeiten, dann ist τ in der Debyeschen Theorie formal τ_A gleichzusetzen. Das bedeutet, daß das Adsorptionsgleichgewicht durch den Relaxationsmechanismus ersetzt wird.

8.2. Adsorptionsmessungen

In den vorliegenden Messungen wurde der Tangens des Verlustwinkels ($\tan \delta$) in Abhängigkeit von der Meßfrequenz f bestimmt. Die Ausheiztemperaturen der Proben betrugen 200° und 650°C . Bei Raumtemperatur und niedrigen Frequenzen waren nur sehr kleine Verluste meßbar, die im Meßfrequenzbereich von 30 Hz - 300 kHz kein Maximum zeigten, auch bei hohen Belegungen nicht. Es war lediglich ab ca. 50 kHz ein steiler Anstieg zu höheren Frequenzen hin sichtbar, der möglicherweise die niederfrequente Flanke eines Verlustmaximums oberhalb des Meßbereichs anzeigt. Bei hohen Belegungen stiegen die $\tan \delta$ -Werte zu niedrigen Frequenzen hin leicht an, was auf beginnende Wechselstromleitfähigkeit hinweist. Dies ist leicht verständlich, da bei hohen Belegungen mehrere Adsorptionsschichten vorliegen, in denen Leitfähigkeit leicht auftreten kann.

Um nun in dem zur Verfügung stehenden Frequenzbereich Verlustmaxima messen zu können, wurde die Probe bei Zimmertemperatur mit Sättigungsdampfdruck belegt und anschließend schrittweise bis auf -70°C abgekühlt.

8.2.1. $t\text{-BuOH/SiO}_2$

Abb. 64 und 65 zeigen den Verlauf von $\tan \delta$ für die Meßtemperaturen -15° , -30° , -50° , -70°C und die beiden Ausheiztemperaturen 200° und 650°C . Deutlich erkennbar ist der Trend, daß sich die Verlustmaxima mit sinkender Meßtemperatur zu niedrigeren Frequenzen verschieben, d.h. die Relaxationszeit nimmt zu nach Gl. 30. Bei 200°C Ausheiztemperatur liegen bei -15° und -30°C Meßtemperatur die Verlustmaxima noch oberhalb des Frequenzbereichs, bei -50° und -70°C liegen sie bei 16,8 bzw. 3,2 kHz. Das Maximum bei 3,2 kHz wird überlagert durch einen steilen Anstieg von $\tan \delta$ zu kleinen Frequenzen hin. Dieses Verhalten wird in flüssigen Systemen mit Wechselstromleitfähigkeit erklärt. Ob diese Erklärung im vorliegenden Fall bei den niedrigen Meßtemperaturen zutrifft, bleibt offen.

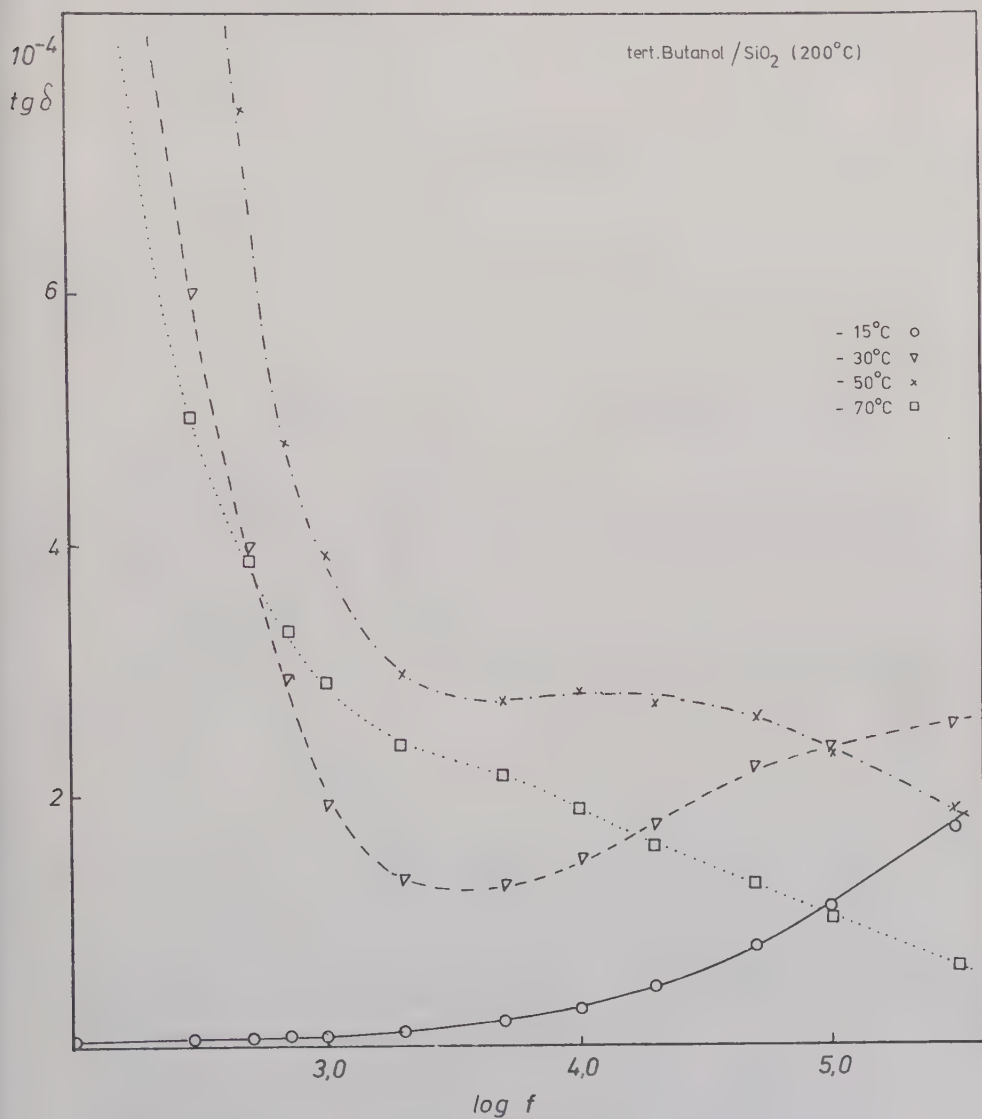


Abb. 64: Frequenzabhängigkeit von $\text{tg } \delta$ für t-BuOH/SiO₂ (200°C),
Parameter: Meßtemperatur.

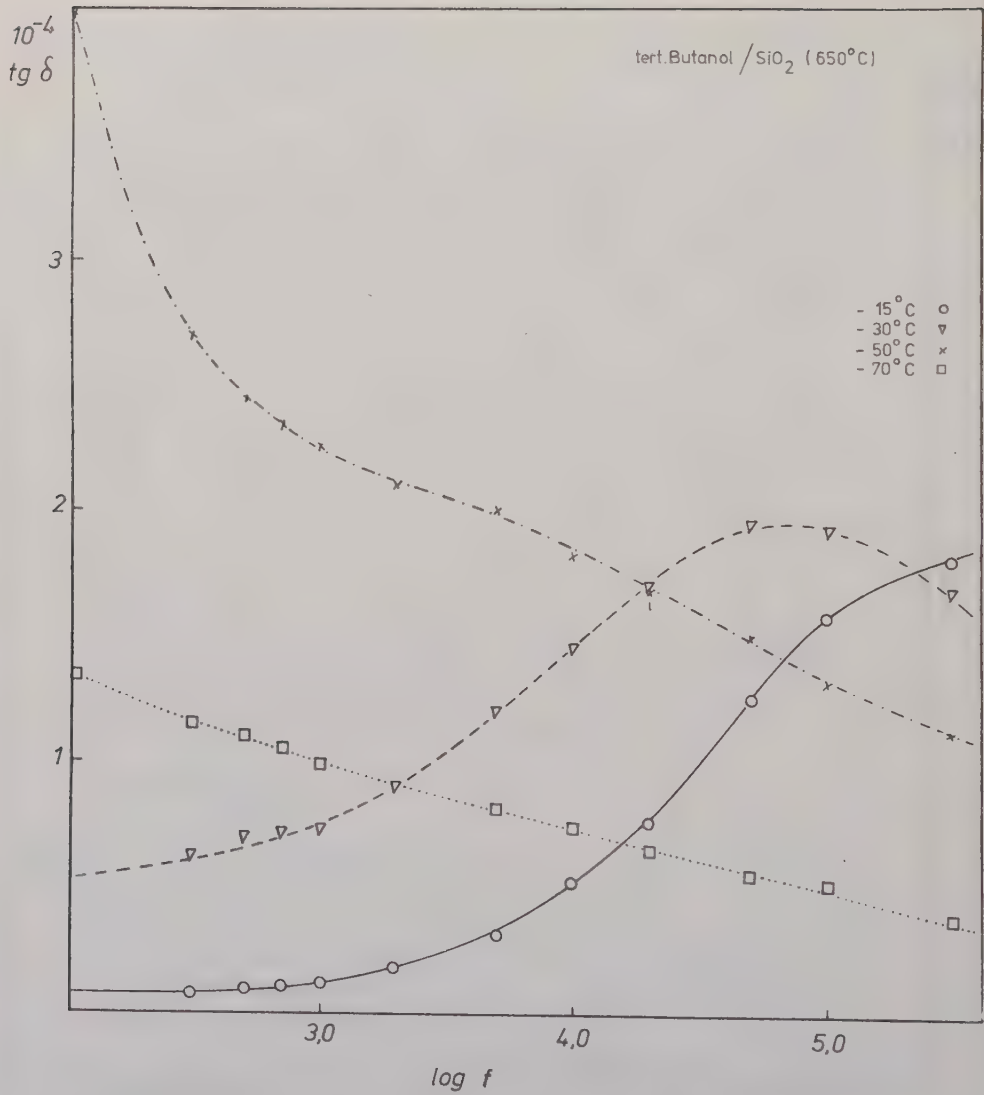


Abb.65: Frequenzabhängigkeit von $\text{tg } \delta$ für t-BuOH/ SiO_2 (650°C),
Parameter: Meßtemperatur.

Bei -30° und -50°C Meßtemperatur ist dieser steile Anstieg zu niedrigen Frequenzen hin ebenfalls vorhanden, bei -15°C Meßtemperatur dagegen nicht.

Die bei 650°C ausgeheizte Probe zeigt einen ähnlichen Verlauf der dielektrischen Verluste. Insgesamt sind die Kurven und die Maxima zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Das Maximum bei -30°C Meßtemperatur liegt bei 69 kHz, das bei -50°C bei 5 kHz, das bei -15°C liegt knapp oberhalb des Meßbereichs, das bei -70°C ist auf der niederfrequenten Flanke nicht mehr erkennbar. Ein steiler Anstieg zu niedrigen Frequenzen hin ist nur bei -50°C Meßtemperatur sichtbar.

Die Erscheinung, daß bei beiden Ausheiztemperaturen mit sinkender Meßtemperatur die Verlustmaxima zu niedrigeren Frequenzen verschoben werden, ist durch Gl.30 erklärt. Auffallend ist aber, daß die Verlustkurven sich bei der höheren Ausheiztemperatur zu niedrigeren Frequenzen verschieben. Dies kann nur bedeuten, daß die Moleküle bei 650°C Ausheiztemperatur eine längere Adsorptionszeit τ_A nach der kinetischen Betrachtungsweise haben bzw. eine größere Relaxationszeit aufweisen nach der Debyeschen Theorie. Das heißt aber, daß die Moleküle an eine bei 650°C ausgeheizte Oberfläche stärker gebunden sind.

8.2.2. 224TMP/SiO₂

Die dielektrischen Verluste bei der Adsorption von 224TMP sind fast um die Hälfte geringer, als bei der Adsorption von t-BuOH, wie Abb.66 und 67 zeigen. Dieser quantitative Unterschied kann dadurch bedingt sein, daß unter den Versuchsbedingungen vermutlich weniger 224TMP-Moleküle adsorbiert sind, als t-BuOH-Moleküle. Dies zeigen schon die Isothermen in Abschnitt 5.2.. Die Messungen wurden nur für die beiden Meßtemperaturen -30° und -60°C durchgeführt.

Die Verlustmaxima sind, soweit als Maximum erkennbar, viel flacher und breiter, als bei der Adsorption von t-BuOH. Dies kann durch eine breitere Verteilung der Relaxationszeiten oder durch größere Wechselwirkungen zwischen den Molekülen bedingt sein. Allgemein liegt aber der gleiche Trend in der Verschiebung der Kurven vor wie bei t-BuOH. Bei der

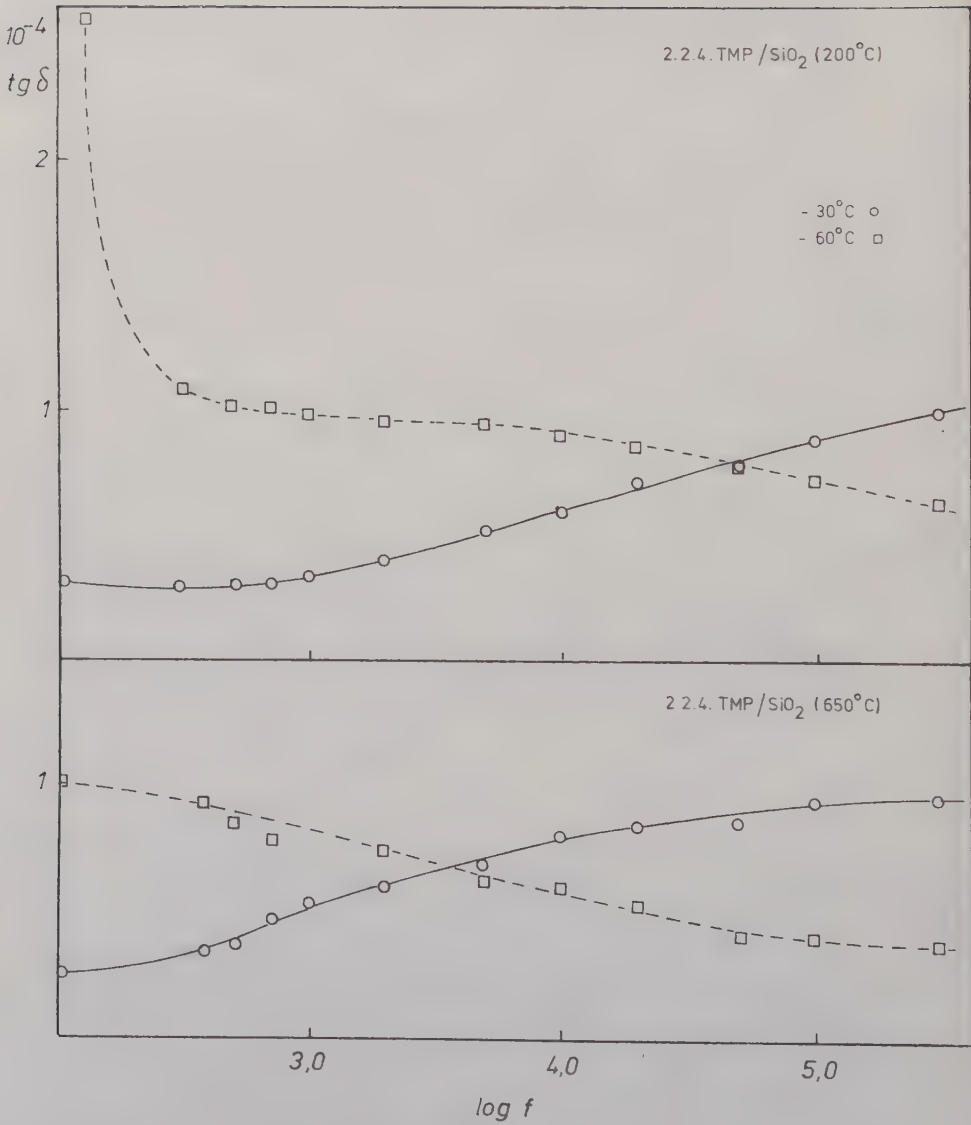


Abb.66,67: Frequenzabhängigkeit von $\text{tg } \delta$ für 2.2.4.TMP/SiO₂,
Parameter: Meßtemperatur.

tieferen Meßtemperatur sind die Verlustkurven zu niedrigeren Frequenzen verschoben, ebenso bei höherer Ausheiztemperatur. Dies heißt auch für 224TMP, daß die Adsorptionszeit bei 650°C Ausheiztemperatur länger ist als bei 200°C. Damit muß auch die Bindungsstärke zu Oberfläche bei 650°C stärker sein.

8.3. Zusammenfassung der dielektrischen Meßergebnisse

Beide Alkohole zeigen einen deutlichen Trend, bei höherer Ausheiztemperatur die Verlustmaxima zu niedrigeren Frequenzen zu verschieben. Dies läßt als Aussage der dielektrischen Messungen zu, daß bei höherer Ausheiztemperatur und damit geringerer Oberflächen-OH-Gruppendichte die Moleküle stärker an die Oberfläche gebunden sind. Dies bedeutet also auch hier, daß sich mit der Ausheiztemperatur der Probe Veränderungen in der Adsorptionsstruktur ergeben (vgl. 5.3., 5.4.).

Detailliertere Aussagen lassen sich aus dem Verlauf der Kurven nicht gewinnen, da der Meßfrequenzbereich nicht ausreicht, um die Verlustmaxima vollständig zu erfassen. Eine Auswertung nach Cole-Cole (79), die es ermöglicht etwaige Abweichungen vom Debyeschen Verhalten der Verluste zu erkennen, wurde versucht. Bei diesem Verfahren wird ϵ'' gegen ϵ' aufgetragen. Im Falle ein Debyescher Verluste ergibt sich ein Kreis mit dem Mittelpunkt auf der Abszisse. Abweichungen von der Kreisform und Verschiebung des Mittelpunkts unter die Abszisse können zur Deutung der gemessenen Verluste benutzt werden. Diese Methode war im vorliegenden Fall nicht anwendbar, da die Empfindlichkeit zur Messung von ϵ' zu gering war.

Allgemein ist jedoch Vorsicht geboten beim Vergleich der dielektrischen Verlustmessungen mit den anderen Untersuchungsmethoden, da die Meßtemperaturen hier erheblich unter den anderen liegen. Im Temperaturbereich über 70°C (vgl. thermodynamische Ergebnisse) waren überhaupt keine Verluste meßbar.

9. Diskussion der Meßergebnisse

9.1. Zusammenfassung der Meßergebnisse

Die wesentlichen Ergebnisse der in den vorangegangenen Abschnitten dargestellten Messungen sollen kurz zusammengefaßt werden.

Die thermodynamische Auswertung der gravimetrischen Messungen lieferte zwei ungewöhnliche Ergebnisse:

- 1) Die Adsorptionswärme q_{st} spaltet in zwei Äste auf für Adsorptionstemperaturen unter bzw. über 70°C . Bei Adsorptionstemperaturen über 70°C steigen die Adsorptionswärmen auf ungewöhnlich hohe Werte von teilweise über 15 kcal/Mol .
- 2) Die Adsorptionsentropien $-\Delta S^{ads}$ spalten analog den Adsorptionswärmen für Adsorptionstemperaturen unter bzw. über 70°C in zwei Äste auf. Bei den hohen Adsorptionstemperaturen nimmt die Hinderung der Translation bzw. der Rotation der adsorbierten Moleküle zu, wie der Vergleich mit Entropiewerten aus Modellrechnungen zeigt.

Für die beiden Alkohole fallen Adsorptionswärmen und Adsorptionsentropien bei kleinen Belegungen zusammen und spalten mit zunehmender Belegung in zwei Äste auf. Bei der Adsorption von DPÄ verlaufen q_{st} und $-\Delta S^{ads}$ von kleinen Belegungen an in zwei Ästen. Diese Aufspaltung von q_{st} und $-\Delta S^{ads}$ in zwei Äste tritt bei der Adsorption von 224TMP und DPÄ bei allen Ausheiztemperaturen auf, bei der Adsorption von t-BuOH erst bei 700°C Ausheiztemperatur. Offensichtlich ist dieser Effekt abhängig von der Ausheiztemperatur der Probe, der Adsorptionstemperatur und von der Art des adsorbierten Moleküls.

Die IR-spektroskopischen Untersuchungen der Adsorptive im Grundswingungsbereich in flüssiger Phase ergaben für t-BuOH, abhängig von der Verdünnung in CCl_4 , eine Veränderung in der Gestalt der H-Brückenbande, die auf die Bildung von polymeren bzw. oligomeren Assoziaten hinweist. Die Flüssigkeitsspektren von 224TMP in CCl_4 zeigen keine konzentrationsabhängige Veränderung der H-Brückenbande. Aus

der Änderung der Intensitäten der beiden Banden der freien Alkohol-OH-Gruppen kann man schließen, daß der Alkohol 224TMP bei größeren Konzentrationen Überwiegend in Oligomeren assoziiert ist, bei kleineren Konzentrationen dagegen Überwiegend in monomerer Form vorliegt. Polymere Assoziate scheinen kaum vorzuliegen wie die Gestalt und die Frequenzlage der H-Brückenbande zeigen.

Der Äther zeigt, wie zu erwarten, keine H-Brückenbande, da er keine H-Brückendonatoreigenschaften besitzt.

Die qualitative Auswertung der Adsorptionsspektren im Grundschriftungsbereich ergab im Gegensatz zu den Flüssigkeitsspektren keine Änderung der Gestalt der H-Brückenbande in Abhängigkeit von der Belegung. Die Auswertung durch Differenzspektren zeigte ebenfalls keine Struktur der H-Brückenbande.

Bei Adsorption wird die Bande der OH-Streckschwingung der Oberflächensilanolgruppen bei 3745 cm^{-1} gleichzeitig mit ihrer niederfrequenten Flanke, die miteinander wechselwirkende Oberflächen-OH-Gruppen anzeigt, abgebaut. Es nehmen also alle Arten von Silanolgruppen an der Adsorption teil. Abhängig von der Ausheiztemperatur der Probe ist der Abbau der Bande bei 3745 cm^{-1} bei kleinen Belegungen sehr gering und nimmt erst mit steigender Belegung zu.

Die quantitative Auswertung der Adsorptionsspektren ergab Korrelationen der integralen Intensitäten bzw. der Intensitäten im Bandenmaximum der H-Brückenbande, der Silanolbande bei 3745 cm^{-1} , der Bande der freien Alkohol-OH-Gruppen und der CH-Bande. Die wichtigste Aussage scheint mir die Korrelation des Abbaus der Höhe der Silanolbande mit der Höhe der CH-Bande, also mit der Anzahl der adsorbierten Moleküle, zu machen. Mit zunehmender Ausheiztemperatur nimmt bei kleinen Belegungen der Abbau der Silanolbande, d.h. die Anzahl der durch Adsorption gestörten Silanolgruppen, ab. Das bedeutet, daß die Moleküle bei kleinen Belegungen an anderen Zentren als an Silanolgruppen adsorbiert werden.

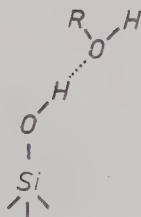
Flüssigkeitsspektren der Adsorptive und deuterierter Spezies von t-BuOH im Oberschwingungsbereich ermöglichten eine Zuordnung der Banden in den Adsorptionsspektren. Für alle untersuchten Systeme könnte eine Verschiebung der Oberschwingung und der Kombinationsbande ($\nu_{OH} + \delta_{OH}$) der Silanolgruppen in Abhängigkeit von der Ausheiztemperatur und der Art der adsorbierten Moleküle beobachtet werden. Daneben war, wie schon bei den Flüssigkeitsspektren, eine Verschiebung der Kombinationsbande ($\nu_{OH} + \nu_{CO}$) der freien Alkohol-OH-Gruppen in Abhängigkeit von der Belegung bzw. der Konzentration in CCl_4 erkennbar.

Die dielektrischen Verlustmessungen mußten bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden, da bei Raumtemperatur und darüber nur geringe Verluste meßbar waren und kein Verlustmaximum auftrat. Die bei den tiefen Meßtemperaturen auftretenden Verlustmaxima verschieben sich mit abnehmender Meßtemperatur und zunehmender Ausheiztemperatur der Probe zu kleineren Frequenzen. Die Verluste sind bei der Adsorption von 224TMP wesentlich geringer als bei der Adsorption von t-BuOH.

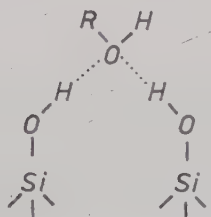
Zur Erklärung der Meßergebnisse wird im folgenden Abschnitt zunächst ein Modell der Adsorption von Alkoholen und Äther an Siliziumdioxid durch H-Brückenbildung dargestellt.

9.2. Modell für die Adsorption von Alkoholen und Äthern an Siliziumdioxid durch H-Brückenbindung.

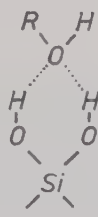
Für die Adsorption von Alkoholen und Äthern an Siliziumdioxid über H-Brücken sind im Prinzip mehrere Strukturen möglich. Sie werden in der Literatur hauptsächlich für die Methanoladsorption diskutiert (58,61,80-85). Abhängig von der Dichte und Verteilung der Oberflächensilanolgruppen können die Alkoholmoleküle über verschiedene H-Brückenstrukturen adsorbiert werden.



(H-1)



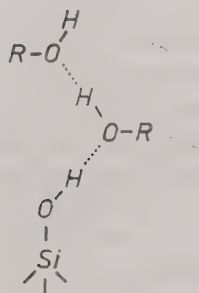
(H-2)



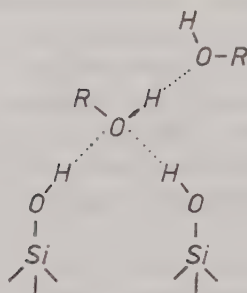
(H-3)

Isolierte Silanolgruppen bilden nur eine H-Brücke (H-1), während vicinale (H-2) und geminale (H-3) Oberflächen-OH-Gruppen zwei H-Brücken pro Molekül bilden können. Für die Adsorption von Äthern treffen die gleichen Modelle zu. Die Alkohol- bzw. Äthermoleküle wirken in diesen Adsorptionsstrukturen stets als H-Brückenakzeptor.

Alkohole haben die Neigung zur Clusterbildung (3,86), die sich durch Bindung an eine Oberflächen-OH-Gruppe möglicherweise noch verstärkt (87, 88). Die Ausbildung von dimeren (H-4, H-5) und polymeren Strukturen scheint auch schon vor Erreichen der Monoschicht möglich.



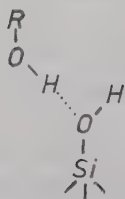
(H-4)



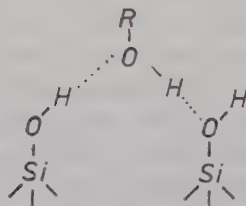
(H-5)

Da Äther keine H-Brückendonatoreigenschaften hat, scheiden dimere und polymere Adsorptionsstrukturen aus.

Nimmt das Alkohol-Hydroxylproton an der H-Brückenbindung zur Oberfläche als H-Brückendonator teil, so ergeben sich weitere Adsorptionsmöglichkeiten (H-6, H-7).



(H-6)



(H-7)

Bei einer hohen Dichte von Oberflächen-OH-Gruppen sind maximal 3 H-Brücken pro Molekül möglich (58,80).

Bedingt durch die heterogene Struktur der Oberfläche mit Bereichen hoher und niedriger OH-Gruppendichte (58,81,83) können alle diese Adsorptionsformen gleichzeitig auftreten. Aufgrund von Ergebnissen IR-spektroskopischer und dielektrischer Messungen behaupten Fripiat et al. (2), daß Adsorption auch zwischen den Alkoholhydroxylgruppen stattfindet. Sie schlagen die Bildung von Clustern mit mehr oder weniger hohem Polymerisationsgrad vor, die über eine H-Brücke an die Oberfläche gebunden sind.

Das Auftreten der einzelnen Adsorptionsstrukturen wird unter anderem bestimmt durch die Dichte und Verteilung der verschiedenen Arten von Silanolgruppen, und damit durch die Ausheiztemperatur der Probe. Bei 200°C Ausheiztemperatur können die Moleküle alle dargestellten Arten von H-Brücken zur Oberfläche bilden. Bei 500°C Ausheiztemperatur existieren nur noch wenige vicinale Silanolgruppen, bei 700°C Ausheiztemperatur überhaupt keine mehr (39), siehe Abschnitt 4. Es sind dann nur noch die H-Brückenstrukturen H-1,3,4,6 möglich.

9.2.1. Diskussion der Meßergebnisse mit dem Modell der H-Brückenadsorption.

Die Adsorptionsisothermen in Abschnitt 5.2. zeigen, daß sich die Anzahl der adsorbierten Moleküle/m² bei einer bestimmten Adsorptionstemperatur mit der Ausheiztemperatur der Probe, und damit mit der Anzahl der vorhandenen Oberflächen-OH-Gruppen, kaum ändert. In Abb.19 ist dies für die Adsorption von t-BuOH dargestellt. Wichtig dabei ist, daß die theoretischen Monoschichtmengen der einzelnen Adsorptive erreicht werden, auch bei 500°C und 700°C Ausheiztemperatur, obwohl unter diesen Bedingungen die Anzahl der Oberflächen-OH-Gruppen geringer ist als die Anzahl der adsorbierten Moleküle. Berücksichtigt man zusätzlich bei hohen

Ausheiztemperaturen und damit geringen OH-Dichten die Adsorption an geminalen Gruppen, wobei zwei Oberflächen-OH-Gruppen zur Adsorption eines Moleküls benötigt werden, dann müssen die Moleküle entweder in Clusterform adsorbiert werden oder neben OH-Gruppen auch an anderen Adsorptionszentren. Diese Forderung gilt zumindest für niedrige Adsorptionstemperaturen und hohe Belegungen. Die Bildung von Clustern bei der Adsorption von 224TMP ist wegen der starken sterischen Hinderung, bei der Adsorption von DPÄ wegen der fehlenden H-Brückendonatorfähigkeit unmöglich. Entgegen den Behauptungen von Jeziorowski et al. (1) und Fripiat et al. (2) glaube ich, daß bei der Adsorption von t-BuOH an SiO_2 polymere Strukturen nur in sehr geringem Umfang auftreten. Die Ergebnisse der IR-spektroskopischen Untersuchungen im Grundschwingungsbereich liefern keinen Hinweis auf Clusterbildung in dem von den oben genannten Autoren geforderten Ausmaß. Die Tatsache, daß die Verschiebung der Silanolbande $\Delta\nu_{\text{OH}}$ bei der Adsorption von t-BuOH und 224TMP etwa gleich ist, beweist, daß die breite H-Brückenbande nur H-Brücken zwischen Oberfläche und Adsorptivmolekülen zugeordnet werden kann, da 224TMP keine Cluster bilden kann. Die Breite der Bande ist bedingt durch die energetische Heterogenität der Oberflächenadsorptionszentren. Eine zweite Bande, die wie in der Arbeit von Jeziorowski et al. (1) Alkohole anzeigen soll, die über einzelne lineare H-Brücken an die Oberfläche gebunden sind, konnte nicht nachgewiesen werden. Damit ist nach meiner Meinung die Zuordnung der breiten Bande bei $3300\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ als Polymeren- oder Clusterbande nicht mehr haltbar.

Betrachtet man von den thermodynamischen Ergebnissen zunächst die Adsorptionswärmen in Abb. 21-23 für Adsorptionstemperaturen unter 70°C , so fällt auf, daß bei t-BuOH die Adsorptionswärme von kleinen Belegungen an um 2 bzw. 4 kcal/Mol größer ist als für 224TMP und DPÄ. Das bedeutet, daß t-BuOH bei kleinen Belegungen 2 H-Brücken/Molekül bildet, gegenüber 1-2 bei 224TMP und nur einer bei DPÄ, wenn

man eine H-Brücke mit 4-6 kcal/Mol veranschlagt. Der Anstieg der Adsorptionswärme mit zunehmender Belegung bei allen Adsorptiven, außer bei $t\text{-BuOH/SiO}_2(700^\circ\text{C})$, läßt sich mit der Bildung zusätzlicher H-Brücken und lateraler Wechselwirkungen nicht erklären. Besonders bei 500° und 700°C Ausheiztemperatur ist die Oberflächen-OH-Gruppendichte zu gering, um die Bildung von 3 H-Brücken/Molekül zu ermöglichen. Dies ist bei DPÄ ohnehin nicht möglich wegen der fehlenden H-Brückendonatorfähigkeit. Unspezifische laterale Wechselwirkungen sind zu schwach, um einen solch hohen Beitrag zur Adsorptionswärme zu liefern. Laterale Wechselwirkungen über H-Brücken scheiden als Erklärung aus, da die Adsorptionswärme für die Ätheradsorption den gleichen Kurvenverlauf zeigt wie die Adsorptionswärmen der Alkoholadsorption. Bei der Ätheradsorption sind laterale Wechselwirkungen über H-Brücken nicht möglich zwischen adsorbierten Molekülen.

Betrachtet man Adsorptionstemperaturen über 70°C , dann treten Adsorptionswärmen auf, die mit der Belegung schnell zunehmen und Werte zwischen 15 und fast 20 kcal/Mol erreichen. Die in den vorliegenden Untersuchungen beobachtete Erscheinung, daß ab einer bestimmten Adsorptionstemperatur die Adsorptionswärme völlig anders verläuft als unterhalb dieser Temperatur, ist mir bisher aus keiner Arbeit über Adsorptionmessungen bekannt. Wie schon in Abschnitt 5.3. gezeigt, ist der Übergang zu dem zweiten Zweig von q_{st} nicht stetig, sondern es tritt ein Sprung bei ca. 70°C Adsorptionstemperatur auf. Dieses ungewöhnliche Verhalten zeigt sich bereits in der Form der Isothermen, wie in Abschnitt 5.2. schon erwähnt, und ist auch in der Isobarendarstellung in den Abb. 17, 18 deutlich als Knick bei ca. 65°C erkennbar.

Diese Beobachtungen deuten daraufhin, daß ab einer bestimmten Adsorptionstemperatur eine Adsorptionsform gebildet wird, die eine deutlich höhere Adsorptionswärme liefert als unterhalb dieser Adsorptionstemperatur. Wie oben gezeigt, scheidet die Bildung von polymeren Adsorptionsstrukturen aus. Man muß daher postulieren, daß die Adsorption auch an Zentren stattfindet, die nicht von OH-Gruppen gebildet werden, in einer Adsorptionsform, die höhere Adsorptionswärmen liefert als H-Brückenbindungen.

Die quantitative Auswertung der Spektren liefert besonders in der Korrelation des Abbaus der Silanolbande, d.h. der Anzahl der bei Adsorption gestörten Silanolgruppen, mit der Höhe der CH-Bande, also mit der Anzahl der adsorbierten Moleküle (Abb.43,44), einen deutlichen Hinweis dafür, daß neben OH-Gruppen auch andere Zentren an der Adsorption beteiligt sein müssen. Anders ist der mit steigender Ausheiztemperatur immer flacher werdende Verlauf der Korrelation bei kleinen Belegungen nicht erklärbar.

9.3. Modell für die Adsorption von Alkoholen und Äthern an "aprotonischen" Zentren der Siliziumdioxidoberfläche.

Bereits 1956 entdeckte Sidorov(4) bei dem System NH_3/SiO_2 mit IR-spektroskopischen Messungen eine Spezies, die stärker gebunden war als über H-Brücken. Er deutete dies als einen Donator-Akzeptor Komplex zwischen adsorbiertem NH_3 und einem Elektronenmangelzentrum an der Oberfläche. Dieses Adsorptionszentrum hielt er entweder für Verunreinigungen oder für koordinativ ungesättigte Siliziumatome. Zahlreiche andere Autoren kamen erst etwa 10 Jahre später zu ähnlichen Ergebnissen aus IR-, NMR-, DK- und Adsorptionswärmemessungen von NH_3 an Siliziumdioxid, Vycor-Glas und Mischoxiden (5,89-98). Bliznakov(94) erhielt hierbei differentielle Adsorptionswärmen q_{diff} von 15-18 kcal/Mol. Egorov erhielt ähnliche Werte bei der Wasseradsorption an SiO_2 (5). Diese Ergebnisse sind mit den Werten in dieser Arbeit vergleichbar, obwohl hier isostere Adsorptionswärmen q_{st} gemessen wurden. Die Unterschiede zwischen q_{st} und q_{diff} sind nach $q_{\text{st}} = q_{\text{diff}} + RT$ gering, da der Term RT bei den Adsorptionstemperaturen von max. 388 K nicht einmal 1 kcal/Mol ausmacht (46).

IR-spektroskopische Messungen der Adsorption von Wasser an SiO_2 von mehreren Autoren(6-10) ergaben neben der üblichen H-Brückenadsorption die Koordination von Wassermolekülen an ungewöhnlich koordinierten Siliziumatomen. Auch hier wurden neben Oberflächen-OH-Gruppen andere, nicht protonische Adsorptionszentren postuliert.

In jüngster Zeit befassen sich ausführlich IR-spektroskopische Arbeiten von Morrow et al. mit der Adsorption und Reaktion verschiedener Moleküle (NH_3 , BCl_3 , BF_3 , H_2O , Methanol, Pyridin, Trimethylamin) an "aprotonischen" Zentren der Siliziumdioxidoberfläche (11-21). Diese "aprotonischen" Zentren werden gebildet von reaktiven, "gespannten" Siloxanbrücken. Die Existenz dieser reaktiven Siloxanbrücken, die

durch thermische Dehydroxylierung des Siliziumdioxids entstehen, wurde vor Morrow schon von anderen Autoren angenommen (4,5,99-101). Morrow beobachtete an über 400°C ausgeheiztem Siliziumdioxid neue IR-Banden bei 888 cm^{-1} und 908 cm^{-1} , deren Intensität mit steigender Ausheiztemperatur zunimmt und bei 1200°C Ausheiztemperatur ein Maximum erreicht. Er schreibt diese Banden "gespannten" Siloxanbrücken zu, die als aktive Adsorptionszentren wirken. Bei Chemisorption von BCl_3 , NH_3 , H_2O , Methanol werden sie abgebaut (11,17,18,20) und eine neue SiOH-Bande entsteht bei 3741 cm^{-1} im Fall der Wasser-, Methanol- und Ammoniakadsorption. Bei der Adsorption von Pyridin und Trimethylamin zeigen diese Zentren typisch lewis-sauerer Verhalten (19).

Eine genaue Bestimmung der Anzahl dieser "aprotischen" Zentren war bisher noch nicht möglich. Da die Siloxanbrücken aber durch Wasserabspaltung miteinander wechselwirkender Silanolgruppen, vor allem vicinaler Silanolgruppen, entstehen, dürfte ihre Anzahl parallel zur Abnahme dieser Silanolgruppen zunehmen.

Für die in dieser Arbeit untersuchten Systeme wird die Adsorption an "aprotischen" Zentren nach dem in Abb.68 dargestellten Modell vorgeschlagen. Es ist nur die Adsorption von Alkoholmolekülen dargestellt. Die Adsorptionsformen a-c gelten auch für Äthermoleküle, wenn man das Proton durch einen Alkylrest ersetzt. Die Adsorptionsformen d-f sind für Äther wegen ihrer fehlenden H-Brückendonatoreigenschaft nicht möglich.

Bei diesem Adsorptionsmodell wird der Sauerstoff des Adsorptivmoleküls an das Siliziumatom der gespannten Siloxanbrücke koordinativ gebunden, das dabei die Koordinationszahl (KZ) 5 annimmt. Nach neueren Ergebnissen der Siliziumchemie (102) ist eine 5-fache Koordination der Oberflächensiliziumatoms durchaus denkbar. Mit steigender Adsorptionstemperatur und Belegung wird die gespannte Siloxanbrücke gelockert und möglicherweise geöffnet. Dadurch wird die koordinative Bindung stärker, das Siliziumatom nimmt wieder die KZ 4 an und es kann zusätzlich noch eine H-Brücke zum

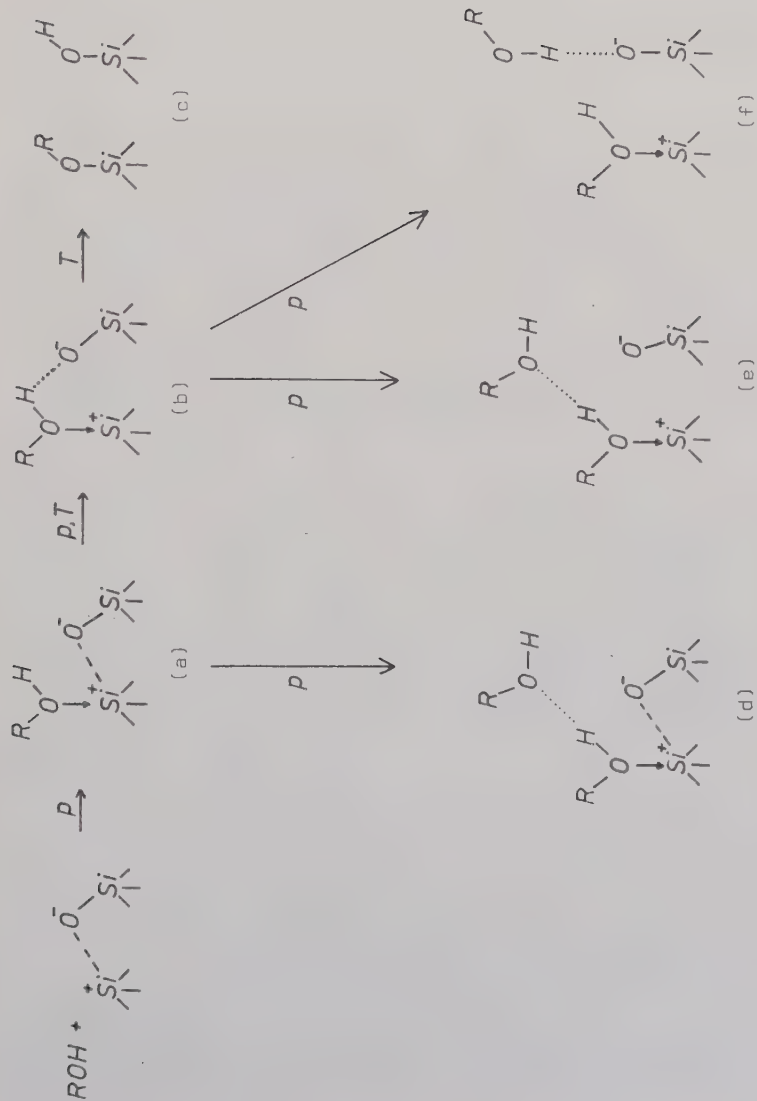


Abb. 68: Modellvorschlag für die Adsorption von Alkoholkülen an "aprotonischen" Zentren der Siliziumdioxidoberfläche.

Oberflächensauerstoffatom gebildet werden (b), wobei das Adsorptivmolekül als H-Brückendonator wirkt. Dies ist allerdings nur bei der Alkoholadsorption möglich. Mit steigender Belegung können die Strukturen d und e gebildet werden, wenn die Moleküleigenschaften des Adsorptivs eine derartige Assoziation zulassen.

Daneben ist noch denkbar, daß an einer geöffneten Siloxanbrücke 2 Moleküle adsorbiert werden (f), wobei ein Molekül koordinativ an das Siliziumatom gebunden ist und ein Molekül über eine H-Brücke an das Sauerstoffatom der Oberfläche,

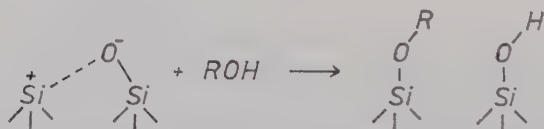
wobei das Adsorptivmolekül die H-Brückendonatoreigenschaft übernimmt. Diese Form ist wieder für die Ätheradsorption nicht möglich.

Arbeiten über die Adsorption von primären und sekundären Alkoholen an Siliziumdioxid (2,4,33,60,82,103-108) zeigen, daß zwei Arten von Oberflächenreaktionen auftreten können:

1. Die Veresterung der Oberflächensilanolgruppen,



. Oberflächenalkylierung durch Öffnen gespannter Siloxanbrücken.



Diese Reaktion ist bei höheren Temperaturen bevorzugt, z.B. bei der Methanoladsorption bei 190°C (108).

Die in Abb.68 vorgeschlagenen Adsorptionsformen a und insbesondere b werden als stabile Zwischenstufe der Oberflächenalkylierung durch Öffnen der gespannten Siloxanbrücken aufgefaßt. Bei der Adsorption von primären und sekundären Alko-

holen wird diese Zwischenstufe sehr schnell durchlaufen und ist daher nicht nachweisbar. Bei der Adsorption der in dieser Arbeit verwendeten Adsorptive wird dagegen die Reaktionsendstufe (c) nicht erreicht unter den gegebenen Versuchsbedingungen. Die Siloxanbrücken werden nicht irreversibel geöffnet.

Die Adsorption an der Siliziumdioxidoberfläche bei verschiedenen Ausheiztemperaturen und damit verschiedenen OH-Gruppen- und Siloxanbrückendichten und -verteilungen kann weder allein mit der Bildung von H-Brückenbindungen, noch allein mit der Adsorption an "aprotischen" Zentren erklärt werden. Ein realistisches Modell scheint vielmehr die parallel stattfindende Adsorption an drei verschiedenen Zentrensorten zu sein:

- 1) Adsorption an isolierten und geminalen Silanolgruppen;
- 2) Adsorption an miteinander wechselwirkenden vicinalen Silanolgruppen;
- 3) Adsorption an "aprotischen" Zentren.

Die Reaktivität der miteinander wechselwirkenden Silanolgruppen wurde früher häufig unterschätzt. Van Cauwelaert et al. die sie mit Typ-B-Hydroxylgruppen bezeichnen, gegenüber den isolierten und geminalen, den Typ-A-Hydroxylgruppen, weisen auf ihren starken Anteil an der Adsorption hin (109). Die zwischen den beiden Silanolgruppen bestehende H-Brücke wird bei der Adsorption gelöst und eine neue, stärkere H-Brücke wird zwischen dem Adsorptivmolekül und der Silanolgruppe gebildet.

Die relative Verteilung der einzelnen Adsorptionsformen hängt ab

- 1) von der Anzahl und Verteilung der Oberflächensilanolgruppen und damit von der Ausheiztemperatur der Probe;
- 2) von der Adsorptionstemperatur;
- 3) vom Adsorptionsgleichgewichtsdruck und damit von der Belegung;
- 4) von der Art des Adsorptivmoleküls.

Unter der Art des Adsorptivmoleküls ist besonders seine H-Brückenakzeptoreigenschaft und seine Tendenz, koordinative Bindungen zur Oberfläche zu bilden, zu verstehen.

9.4. Diskussion der Meßergebnisse mit dem erweiterten Adsorptionsmodell

9.4.1. Gravimetrische Adsorptionsmessungen

Die Tatsache, daß sich die Anzahl der adsorbierten Moleküle mit der Ausheiztemperatur und damit mit der Anzahl der vorhandenen Oberflächen-OH-Gruppen kaum ändert (siehe Abb.19), läßt sich damit erklären, daß die mit der Ausheiztemperatur abnehmende Zahl der OH-Adsorptionszentren durch entstehende "aprotonische" Zentren ergänzt wird.

Betrachtet man die Darstellung der Adsorptionswärmen in Abb.21-23, dann kann das ungewöhnliche Aufspalten von q_{st} in zwei Äste und die hohen Werte bei Adsorptionstemperaturen über 70°C mit dem vorgeschlagenen Adsorptionsmodell erklärt werden.

Der Anstieg der Werte von q_{st} bei Adsorptionstemperaturen unter 70°C mit zunehmender Belegung, d.h. mit steigendem Adsorptionsgleichgewichtsdruck, deutet darauf hin, daß schon bei niedrigen Adsorptionstemperaturen unter hinreichend hohem Druck ein Teil der Moleküle in der Lage ist koordinative Bindungen zu den vorhandenen "aprotonischen" Zentren zu bilden. Dies bedeutet thermodynamisch betrachtet, daß bereits eine Druckerhöhung ausreicht, um die freie Reaktionsenthalpie ΔG zur Bildung einer koordinativen Bindung an einem 5-fach koordinierten Siliziumatom der Oberfläche zu erhöhen.

Die Zunahme der Werte von q_{st} mit steigender Ausheiztemperatur bei Adsorptionstemperaturen unter 70°C zeigt, daß durch die Zunahme der "aprotonischen" Zentren an der Oberfläche ebenfalls die Anzahl der koordinativ gebundenen Moleküle zunimmt. Wie in Abschnitt 9.3. postuliert, findet die Adsorption an allen Zentrensorten gleichzeitig statt. Da sich die Adsorptionswärme aus der Summe der Beiträge aus den verschiedenen Adsorptionsformen ergibt, bewirkt eine Erhöhung der Anzahl der koordinativ gebundenen Moleküle einen Anstieg der Adsorptionswärme. Bei Adsorptionstemperaturen unter 70°C dürfte allerdings neben der Adsorption

Über H-Brücken nur die Struktur (a) aus Abb.68 vorliegen.

Das Zusammenfallen der beiden Äste der Adsorptionswärme bei der Adsorption der beiden Alkohole bei $\theta < 0,1$ bedeutet, daß sich zunächst bei kleinen Belegungen die Verteilung der Adsorptionsstrukturen durch die höhere Temperatur noch nicht wesentlich ändert. Mit zunehmender Belegung allerdings wird die Adsorption an den vorhandenen "aprotischen" Zentren bevorzugt. Durch die Druck- und Temperaturerhöhung wird das Aufbrechen der gespannten Siloxanbrücken begünstigt. Gleichzeitig nimmt die Stärke der koordinativen Bindung durch weitere Öffnung der Siloxanbrücke zu. Zusätzlich kann noch eine H-Brückenbindung zum Sauerstoffatom der Siloxanbrücke gebildet werden (Struktur b in Abb.68). Dadurch steigt q_{st} steil an.

Der getrennte Verlauf der beiden Äste der Adsorptionswärme bei kleinen Ätherbelegungen deutet darauf hin, daß die Adsorptionstemperatur im Falle der Ätheradsorption allein schon die Verteilung der vorliegenden Adsorptionsformen soweit zugunsten der Adsorption an "aprotischen" Zentren verschoben hat, daß die Beiträge aus dieser Form der Adsorption die höheren Werte von q_{st} verursachen. Es stellt sich die Frage, welche Eigenschaft des Äthers für das von den Alkoholen abweichende Adsorptionsverhalten verantwortlich ist.

Der Äther scheint bei Adsorption eine größere Tendenz zur Bildung koordinativer Bindungen zu besitzen als die beiden Alkohole. Der Grund für dieses Verhalten kann eine größere Elektronenpaardonatorfähigkeit von DPÄ gegenüber t-BuOH und 224TMP sein. Um quantitative Aussagen über die Unterschiede in der Elektronenpaardonatorfähigkeit machen zu können, ist das von Gutmann (110) eingeführte Maß der "Donizität" (DN) geeignet. Korreliert man diese Donizität verschiedener Adsorptive mit der durch H-Brückenbildung bei der Adsorption verursachten Verschiebung $\Delta\nu_{OH}$ der Silanolbande, dann erhält man eine lineare Beziehung (110,111). Zur Bestimmung der Donizität der in dieser Arbeit untersuchten Adsorptive wurden die Verschiebungen der Silanolbande bei der Adsorp-

tion von t-BuOH, 224TMP und DPÄ in eine von Noller aus zahlreichen Adsorptiven empirisch gewonnene Korrelation (111) eingetragen (Abb.69).

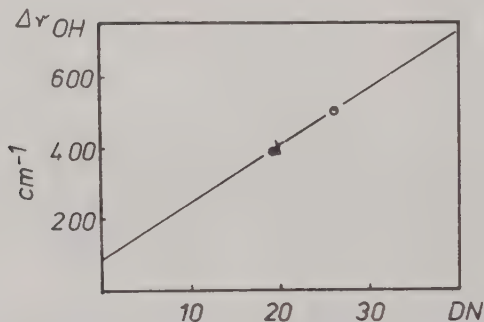


Abb.69: Verschiebung der Silanolbande $\Delta\nu_{OH}$ bei Adsorption gegen die Donizität der Adsorptivmoleküle.

$T_{akt} = 700^{\circ}C$, $\theta = 0,6$

● t-BuOH, × 224TMP, ○ DPÄ .

Die Lage der H-Brückenbande der adsorbierten Äthermoleküle bei 3230 cm^{-1} gegenüber der H-Brückenbande der adsorbierten Alkohole bei 3330 cm^{-1} bedeutet eine um 100 cm^{-1} größere Verschiebung der Silanolbande bei der Adsorption von DPÄ gegenüber den Werten bei der Adsorption von t-BuOH und 224TMP. Nach Abb.69 ergibt sich daraus eine um ca. 25% höhere Donizität des DPÄ-Moleküls gegenüber den beiden Alkoholen, deren Donizität gleich ist. Die Unterschiede im Adsorptionsverhalten der beiden Alkohole können daher nicht durch Unterschiede in der Elektronenpaardonatorfähigkeit bedingt sein. Im folgenden wird versucht diese Unterschiede im Adsorptionsverhalten zwischen t-BuOH und 224TMP mit der unterschiedlichen sterischen Hinderung der beiden Alkohole zu erklären.

Bei der Adsorption von t-BuOH spaltet die Adsorptionswärme erst bei 700°C Ausheiztemperatur in zwei Äste auf (Abb.21). Dabei ist der Ast von q_{st} für Adsorptionstemperaturen über 70°C bei 700°C Ausheiztemperatur vergleichbar mit dem Verlauf der Adsorptionswärme bei 200° und 500°C Ausheiztemperatur. Der Ast von q_{st} für Adsorptionstemperaturen unter 70°C ist bei 700°C Ausheiztemperatur dagegen nahezu belegungsunabhängig. Dieses Verhalten kann so erklärt werden, daß an Oberflächen, die bei 200° bzw. 500°C ausgeheizt sind, die gespannten Siloxanbrücken aprotonische Zentren bilden, die bereits durch eine hinreichend große Adsorptionsgleichgewichtsdruckerhöhung für die Adsorption von t-BuOH zugänglich werden. Dadurch steigt mit der Belegung q_{st} an. An einer bei 700°C ausgeheizten Oberfläche sind die Siloxanbrücken durch bei dieser hohen Temperatur auftretende Ausheilprozesse an der Oberfläche nicht mehr so gespannt und damit nicht mehr so reaktiv wie bei niedrigeren Ausheiztemperaturen. Dadurch ist die Aktivierungsenergie für die koordinativen Bindungen an den von den Siloxanbrücken gebildeten aprotonischen Zentren erhöht und kann erst durch Adsorptionstemperatur- und Adsorptionsdruckerhöhung überwunden werden. Daher werden die t-BuOH-Moleküle an einer bei 700°C ausgeheizten Oberfläche bei Adsorptionstemperaturen unter 70°C zum überwiegenden Teil nur über H-Brücken gebunden, wobei q_{st} sich mit der Belegung kaum ändert. Erst bei Adsorptionstemperaturen über 70°C treten mit zunehmender Belegung koordinative Bindungen auf, wodurch die Adsorptionswärme ansteigt.

Bei der Adsorption von 224TMP liegen die Werte von q_{st} für Adsorptionstemperaturen unter 70°C unter denen von t-BuOH bei 200° und 500°C Ausheiztemperatur. Außerdem spaltet q_{st} bei allen Ausheiztemperaturen in zwei Äste auf. Um dieses Verhalten mit der für die Adsorption von t-BuOH oben benutzten Vorstellung zu erklären, muß man annehmen, daß wegen der gegenüber t-BuOH stärkeren sterischen Hinderung eine Erhöhung des Adsorptionsgleichgewichtsdrucks nicht ausreicht,

um selbst bei 200⁰ und 500⁰C die aprotonischen Zentren für die 224TMP-Moleküle zugänglich zu machen. Erst die Erhöhung der Adsorptionstemperatur läßt die Bildung koordinativer Bindungen zu, deren Zahl mit steigender Belegung zunimmt. Der Anstieg von q_{st} bei Adsorptionstemperaturen unter 70⁰C bei höheren Belegungen bedeutet, daß gegenüber t-BuOH bei 224TMP nur wenige koordinative Bindungen bei erhöhtem Adsorptionsdruck gebildet werden. Das Gleichgewicht der Adsorptionsformen liegt stark auf der Seite der H-Brückenbindungen.

Die Adsorptionsentropien in Abb.27-29 zeigen qualitativ denselben Verlauf, wie die Adsorptionswärmen. Die Zunahme der Entropieverluste mit der Adsorptionstemperatur und der Belegung bei der Alkoholadsorption zeigt, daß durch koordinative Bindungen die Moleküle in ihrer Beweglichkeit stärker gehindert werden als durch H-Brückenbindungen. Der Beitrag der koordinativ gebundenen Moleküle zur Adsorptionsentropie verhält sich analog dem Beitrag zu den Adsorptionswärmen.

Bei der Adsorption von DPÄ sind die Entropieverluste deutlich höher. Offensichtlich werden die Äthermoleküle durch die starke koordinative Bindung auch in ihrer Rotation stark gehindert. Die Abnahme von $-\Delta S^{ads}$ bei höheren Belegungen kann darauf hindeuten, daß die stärkeren aprotonischen Zentren zuerst abgesättigt werden und durch die Adsorption an den verbleibenden schwächeren aprotonischen Zentren die Rotationsfreiheitsgrade nicht mehr so stark gehindert sind.

9.4.2. IR-spektroskopische Untersuchungen im Grundschwingungsbereich

Die Adsorptionsspektren sind apparativ bedingt bei ca. 85°C Adsorptionstemperatur aufgenommen. Unter diesen Bedingungen tritt, wie im vorangehenden Abschnitt gezeigt, verstärkt Adsorption an aprotischen Zentren auf. Direkte spektroskopische Hinweise auf die Bildung koordinativer Bindungen konnten bei t-BuOH, 224TMP und DPÄ nicht gefunden werden. Die Diskussion der spektroskopischen Ergebnisse muß sich daher auf den Bereich der OH- und CH-Schwingungen beschränken.

Der Intensitätsverlauf der beobachteten H-Brückenbanden bei Adsorption der Alkohole und des Äthers bestätigt den Modellvorschlag, daß gleichzeitig mit der postulierten Adsorption an aprotischen Zentren Adsorption an Silanolgruppen über H-Brückenadsorption stattfindet. Bei allen Systemen ist eine Struktur in der breiten H-Brückenbande auch in der Differenzspektrendarstellung nicht erkennbar.

Die breite Bande in der niederfrequenten Flanke der Silanolbande, die miteinander wechselwirkende vicinale Oberflächen-OH-Gruppen zugeordnet wird, wird bei der Adsorption gleichzeitig mit der Silanolbande bei 3745 cm⁻¹ abgebaut. Das bedeutet, daß alle Arten von Silanolgruppen an der Adsorption gleichzeitig teilnehmen. Mit steigender Ausheiztemperatur nimmt die Anzahl der vicinalen Gruppen stark ab. Bei 700°C Ausheiztemperatur ist kein Abbau im Bereich der niederfrequenten Flanke der Silanolbande bei Adsorption mehr zu erkennen. Das bedeutet, daß unter diesen Bedingungen nur noch isolierte und geminale Silanolgruppen neben den aprotischen Zentren an der Adsorption beteiligt sind. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Aussagen in Abschnitt 4 über das Oberflächenmodell von Siliziumdioxid.

Die belegungsabhängige Verschiebung des Maximums der H-Brückenbande bei der Adsorption von t-BuOH um 20 cm⁻¹ zu niedrigeren Wellenzahlen kann damit erklärt werden, daß mit zunehmender Belegung neben H-Brücken, in denen der Alkohol als Akzeptor wirkt,

H-Brücken gebildet werden, in denen der Alkohol H-Brückendonatorfunktion hat. Dies ist der Fall in den Strukturen d,e und f in Abb.68 bei der Adsorption an aprotonischen Zentren. In den Strukturen d,e ist das adsorbierte Alkoholmolekül durch die koordinative Bindung an das Siliziumatom der Oberfläche stark polarisiert. Durch die Adsorption eines anderen Alkoholmoleküls über H-Brückenbindung an dem koordinativ gebundenen Molekül wird die OH-Streckschwingung des als H-Brückendonator wirkenden Moleküls stärker gestört, als in einer zwischenmolekularen H-Brückenbindung, wie sie in polymeren Assoziaten der flüssigen Phase auftreten. Dadurch wird die Alkohol-OH-Bande bei Adsorption in dieser Struktur zu tieferen Wellenzahlen verschoben, als bei zwischenmolekularen Wechselwirkungen in flüssiger Phase. In der Struktur f der Abb.68 wird das Alkoholmolekül direkt an das Sauerstoffatom der geöffneten Siloxanbrücken gebunden mit dem Alkohol als H-Brückendonator. Wegen der hohen Elektronenpaardonatorstärke des Sauerstoffatoms der geöffneten Siloxanbrücke wird eine starke H-Brücke gebildet, wodurch die Alkohol-OH-Schwingung stark gestört wird und dadurch stark zu tieferen Wellenzahlen verschoben wird. Eine Entscheidung, welche der beiden Strukturen die beobachtete Verschiebung der Maximums zu niedrigeren Wellenzahlen verursacht, ist aus den vorliegenden Spektren nicht möglich.

Die belegungsabhängige Verschiebung des Maximums der H-Brückenbande bei der Adsorption von 224TMP beträgt nur 10 Wellenzahlen zu niedrigeren Frequenzen hin. Diese im Vergleich zur Adsorption von t-BuOH geringe Verschiebung erklärt sich mit der durch die starke sterische Hinderung von 224TMP geringeren Tendenz als H-Brückendonator zu wirken.

Im Gegensatz zur Alkoholadsorption verschiebt sich das Maximum der H-Brückenbande bei der Adsorption von DPÄ mit steigender Belegung um 10 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen. Da der Äther keine H-Brückendonatoreigenschaften hat, ist die Lage der H-Brückenbande nur durch H-Brücken bestimmt, in denen die Oberflächen-OH-Gruppen als Donator und der Äther als Akzeptor wirken. Die geringe Verschiebung zu höheren Wellenzahlen zeigt, daß wegen der energetischen Verteilung

der Silanolgruppen die Stärke der H-Brückenbindungen abnimmt, wodurch die Silanolgruppenschwingung etwas geringer verschoben wird bei Adsorption. Dieser Effekt spielt sicher auch eine Rolle bei der Alkoholadsorption, wird aber überkompensiert durch den Einfluß der Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen, bedingt durch die oben beschriebenen H-Brücken, in denen der Alkohol als Donator wirkt.

Die quantitative Auswertung der Bandenhöhen bzw. -intensitäten und ihre Korrelationen in Abb.42-52 erlauben weitere Hinweise auf das vorgeschlagene Adsorptionsmodell.

Die Abb.42-44 zeigen die Korrelation des Abbaus der Höhe der Silanolbande bei 3745 cm^{-1} als Maß für die Anzahl der bei der Adsorption gestörten geminalen und isolierten Silanolgruppen mit der Höhe der CH-Streckschwingungsbande als Maß für die Anzahl der adsorbierten Moleküle. Bei kleiner Belegung wird die Silanolbande wenig abgebaut. Dieser Trend verstärkt sich mit steigender Ausheiztemperatur. Erst mit steigender Belegung nimmt der Abbau der Silanolbande stark zu. Dieses Verhalten bedeutet, daß bei kleiner Belegung überwiegend vicinale Silanolgruppen und aprotonische Zentren an der Adsorption teilnehmen. Mit steigender Ausheiztemperatur verschiebt sich die Verteilung immer mehr zu den aprotonischen Zentren. Erst mit steigender Belegung werden bei allen Ausheiztemperaturen die isolierten und geminalen Silanolgruppen zur Adsorption verstärkt benutzt, nachdem ein Großteil der anderen Adsorptionszentren bereits durch adsorbierte Moleküle besetzt ist. Signifikante Unterschiede im Verhalten der einzelnen Adsorptive können nicht festgestellt werden.

Die Korrelation in den Abb.45-47 verknüpft die Intensität der H-Brückenbande, also die Anzahl der bei Adsorption gebildeten H-Brücken, mit der Anzahl der adsorbierten Moleküle, d.h. mit der Höhe der CH-Bande. Der nahezu lineare Verlauf der Kurven fordert, daß das Verhältnis der Anzahl der gebildeten H-Brücken zur Anzahl der adsorbierten Mole-

küle etwa konstant bleibt. Die Abweichung von der Geraden bei hohen Alkoholbelegungen dürfte auf den zunehmenden Fehler in der Auswertung der Höhe der CH-Bande zurückzuführen sein. Mit steigender Ausheiztemperatur der Probe nimmt die Steigung der Kurve ab. Bei 700°C Ausheiztemperatur ist bei kleinen Belegungen ein etwas flacherer Verlauf der Korrelation zu erkennen.

Auch diese Korrelation unterstützt die These, daß die Adsorption gleichzeitig an den unterschiedlichen Zentrensorten stattfindet. Die Verteilung der an der Adsorption teilnehmenden Zentrensorten verschiebt sich mit der Ausheiztemperatur. Bei kleiner Belegung werden H-Brücken bevorzugt an vicinalen Silanolgruppen und aprotischen Zentren gebildet (Struktur b in Abb.68). Bei höheren Belegungen nehmen die isolierten und geminalen Silanolgruppen verstärkt an der Adsorption teil. Der geringfügig flachere Verlauf der Kurve bei 700°C Ausheiztemperatur zeigt, daß hier der Anteil der an aprotischen Zentren adsorbierten Moleküle zunimmt; es wird pro Molekül im Durchschnitt nur noch eine H-Brücke gebildet, gegenüber zwei H-Brücken/Molekül bei Adsorption an vicinalen Silanolgruppen. Darauf weist auch die Abnahme der Steigung der Kurve mit zunehmender Ausheiztemperatur und damit zunehmender Anzahl aprotischer Zentren und abnehmender Anzahl der Silanolgruppen hin.

In den Abb.48-50 ist die Abnahme der Höhe der Silanolbande bei 3745 cm⁻¹ gegen die Intensität der H-Brückenbande dargestellt. Trotz Bildung von H-Brücken wird die Silanolbande bei kleinen Belegungen zunächst nur wenig abgebaut. Dies bedeutet, wie schon oben beschrieben, daß bei kleinen Belegungen bevorzugt vicinale Silanolgruppen an der Adsorption teilnehmen und daher die Silanolbande nur wenig abgebaut wird, da ihre Intensität nur die Zahl der isolierten und geminalen Silanolgruppen darstellt. Der Anstieg der Kurve mit zunehmender Intensität der H-Brückenbande zeigt auch hier, daß mit steigender Belegung die Beanspruchung der isolierten und geminalen Gruppen als Adsorptionszentrum zunimmt.

Schwer zu verstehen ist die Tatsache, daß bei 700°C Ausheiztemperatur der Probe die Kurve auch sehr flach beginnt, obwohl an einer bei 700°C ausgeheizten Oberfläche nahezu keine vicinalen Silanolgruppen mehr vorhanden sind, wie dies die Untergrundspektren in Abb.30 zeigen. Eine Erklärung durch H-Brücken, in denen das Adsorptiv als Donator wirkt, scheidet aus, da auch bei der Ätheradsorption, trotz der fehlenden H-Brückendonatorfähigkeit des Äthers, dieser Kurvenverlauf auftritt. Weiterhin spricht dagegen, daß die Korrelation der Intensität der Bande der freien Alkohol-OH-Gruppen mit der Höhe der CH-Bande in Abb.51,52 nahezu linear verläuft.

Eine denkbare Erklärung für den Verlauf der Korrelationen in Abb.48-50 wäre die, daß wegen des hohen Fehlers in der Auswertung der Silanolbande bei kleinen Belegungen und der verhältnismäßig hohen Intensität der H-Brückenbande, gerade im Anfangsbereich der Korrelation beider Banden scheinbar die Silanolbande, trotz bereits verhältnismäßig hoher Intensität der H-Brückenbande, nur sehr geringfügig abgebaut wird.

Die Korrelation der Intensität der Bande der freien Alkohol-OH-Gruppen als Maß für die Anzahl der nicht als H-Brückendonator wirkenden adsorbierten Moleküle mit der Höhe der CH-Bande, d.h. mit der Anzahl der adsorbierten Moleküle (Abb.51,52) zeigt durch ihren im Rahmen der Fehlergrenzen linearen Verlauf, daß sich der Anteil der nur als H-Brückenakzeptor wirkenden Alkoholmoleküle mit der Belegung nicht ändert. Lediglich beim System 224TMP/SiO₂ zeigt die deutlich geringere Steigung der Kurve bei 200°C Ausheiztemperatur, daß unter diesen Bedingungen wegen der höheren Oberflächen-OH-Dichte mehr Moleküle als H-Brückendonator wirken, als bei 500° und 700°C Ausheiztemperatur.

Faßt man die Ergebnisse der IR-spektroskopischen Untersuchungen im Grundswingungsbereich kurz zusammen, dann verbleiben die folgenden Feststellungen:

1. Die Deutung der breiten H-Brückenbande bei ca. 3300-3400 cm⁻¹ als Clusterbande, wie sie von Jeziorowski et al.(1) vor-

geschlagen wurde, ist nicht zutreffend, da auch bei der Adsorption von 224TMP und DPÄ diese breite H-Brückenbande auftritt, obwohl beide Adsorptive keine Cluster an der Oberfläche bilden können wegen ihrer starken sterischen Hinderung bzw. wegen fehlender H-Brückendonatorfähigkeit. Die breite H-Brückenbande ist vielmehr H-Brücken zuzuordnen, die zwischen Adsorptiv und Oberflächensilanolgruppen gebildet werden.

2. Der Verlauf der Korrelation der Abnahme der Silanolbande mit der Höhe der CH-Bande in Abb.42-44 zeigt, daß bereits bei kleinen Belegungen neben der Adsorption an Silanolgruppen auch Adsorption an aprotonischen Zentren stattfinden muß.

3. Die Verschiebung der H-Brückenbande bei hohen Belegungen zu niedrigeren Wellenzahlen weist auf die Bildung der Adsorptionsstrukturen d_e und f_{in} in Abb.68 hin, in denen die Alkoholmoleküle als H-Brückendonator wirken in einer Adsorptionsstruktur an aprotonischen Zentren.

9.4.3. IR-spektroskopische Untersuchungen im Oberschwingungsbereich

Die Adsorptionsspektren im Oberschwingungsbereich geben nur wenig Aufschluß über die Adsorptionsstruktur. Eine Bande, die, vergleichbar mit der breiten H-Brückenbande im Grundschwingungsbereich, direkt H-Brückenbildung anzeigt, kann nicht festgestellt werden. Eine quantitative Auswertung der Bandenintensitäten ist wegen zu großer Fehler nicht sinnvoll. Durch die Verwendung des Reflexionszusatzes bei der Aufnahme der Spektren sind alle Banden ziemlich verbreitert und verhältnismäßig intensitätsschwach. Die Diskussion beschränkt sich daher auf die in Tab.6 zusammengestellten Frequenzverschiebungen der Silanolbanden und Änderungen der Anharmonizität.

Die Verschiebung der Oberschwingungsbande der ungestörten Silanolgruppen zu kleinen Wellenzahlen nimmt bei der Alkohol- bzw. Ätheradsorption mit steigender Belegung zu. Damit nehmen auch die aus Grund- und Oberschwingung berechneten Anharmonizitäten $X_{1,2}$ mit steigender Belegung zu.

Ich schlage für diese Erscheinung folgende Erklärung vor. Die Änderung der Anharmonizität der Silanolstreckschwingung wird verursacht durch unspezifische Wechselwirkung der Silanolgruppen mit in der Nähe adsorbierten Molekülen. Dadurch wird das Potential der Oberflächengruppen gestört und in seinem Verlauf anharmonischer, wodurch die Anharmonizität der Schwingung zunimmt. Diese These wird unterstützt durch die Tatsache, daß bei kleinen Belegungen keine Verschiebung der Silanolbande erkennbar ist, erst bei höherer Belegung nimmt sie stark zu, d.h. die Anharmonizität der Schwingung ändert sich erst mit steigender Belegung.

9.4.4. Ergebnisse der dielektrischen Verlustmessungen

Wegen der niedrigen Meßtemperaturen sind die Ergebnisse der dielektrischen Verlustmessungen nur bedingt mit den Ergebnissen der anderen Meßmethoden vergleichbar. Ein Phänomen kann trotzdem zur Diskussion der Adsorptionsstruktur herangezogen werden, nämlich die Verschiebung der Verlustmaxima zu niedrigeren Frequenzen mit steigender Ausheiztemperatur. Diese Verschiebung bedeutet, daß die Relaxationszeiten bzw. die Adsorptionszeiten der Moleküle an der Oberfläche, die bei 650°C ausgeheizt ist, größer sind. Ursache dafür kann eine stärkere Bindung an die Oberfläche sein, also über eine koordinative Bindung an die Oberflächensiloxanbrücken, deren Anzahl bei höherer Ausheiztemperatur größer ist als bei 200°C Ausheiztemperatur.

Eine Erklärung für den steilen Anstieg der Verluste zu niedrigen Frequenzen hin besonders bei tiefen Meßtemperaturen kann nicht gegeben werden. Leitfähigkeitsverluste wie in Flüssigkeiten scheinen mir als Erklärung nicht ausreichend, da die Meßtemperatur von -30°C zu tief liegt, um noch einen flüssigen adsorbierten Film annehmen zu können. Besonders die Tatsache, daß diese Effekte bei höheren Meßtemperaturen nicht auftreten, sondern erst bei tiefen Temperaturen, läßt sich nur schwer erklären.

10. Ergänzende Messungen

10.1. Gravimetrische Adsorptionsmessungen

Das vorgeschlagene Adsorptionsmodell macht für die ungewöhnlich hohen Adsorptionswärmen und Adsorptionsentropien die koordinative Bindung der Moleküle an aprotonische Zentren der Oberfläche verantwortlich, die durch Siliziumatome in gespannten Siloxanbrücken gebildet werden. Zur Unterstützung dieser These wurde t-BuOH an einer Siliziumdioxidoberfläche adsorbiert, die möglichst viele aprotonische Zentren und möglichst wenige Silanolgruppen enthält. Um dies zu erreichen wurde eine bei 700°C ausgeheizte Probe mit Methanol umgesetzt. Nach Mertens und Fripiat (108) werden bei 150°C Reaktionstemperatur bevorzugt die Silanolgruppen methoxyliert, bei 190°C bevorzugt die Siloxanbrücken.

Die Probe wurde in der McBainwaage 16 Stunden bei 150°C in Methanoldampfatosphäre behandelt. Anschließend wurde bei 150°C 5 Stunden lang desorbiert. Auf der so vorbehandelten Oberfläche wurden dann Adsorptionsisothermen von t-BuOH gemessen und thermodynamisch ausgewertet. Wie Abb.71 zeigt, spaltet die Adsorptionswärme in zwei Äste auf für Adsorptionstemperaturen über bzw. unter 50°C. Die Werte von q_{st} liegen bei kleinen Belegungen um 13 kcal/Mol und gehen mit zunehmender Belegung auf 10 bzw. 8 kcal/Mol zurück. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß unter den gewählten Bedingungen neben der Methoxylierung der Silanolgruppen auch eine Oberflächenreaktion an den reaktivsten Siloxanbrücken eingetreten ist. Die Aufspaltung der Adsorptionswärme in zwei Äste kann damit erklärt werden, daß bei der Umsetzung mit Methanol Siloxanbrücken nicht erfaßt wurden, die bei der Adsorption von t-BuOH durch Temperaturerhöhung geöffnet werden und damit eine höhere Adsorptionswärme in einer stärkeren koordinativen Bindung des Alkoholmoleküls an die Oberfläche liefern. Unterhalb von 50°C Adsorptionstemperatur werden in diesem Fall diese Siloxanbrücken nicht geöffnet und lassen damit nur eine schwächere koordinative Bindung des Alkohols zur Oberfläche zu. Die Abnahme der Adsorptionswärme

mit steigender Belegung entspricht dem "normalen" Adsorptionsverlauf eines Adsorptivs an einer Oberfläche mit energetisch heterogener Zentrenverteilung.

Um nun auch noch die Siloxanbrücken als Adsorptionszentren zu blockieren, die durch höhere Adsorptionstemperaturen geöffnet werden und koordinative Bindungen bilden können, und um nur noch weniger reaktive Siloxanbrücken als Adsorptionszentren zu erhalten, wurde die Probe bei 190°C Reaktionstemperatur 65 Stunden lang mit Methanol behandelt.

Zur spektroskopischen Überprüfung der umgesetzten Oberfläche wurde ein Preßling unter den gleichen Bedingungen wie in der McBainwaage in der IR-Apparatur bei 200°C mit Methanol behandelt. Abb.70 zeigt Spektren des bei 700°C ausgeheizten Preßlings vor und nach der Umsetzung mit Methanol. Der starke Abbau der Silanolbande zeigt, daß die Oberflächen-OH-Gruppen zum größten Teil methoxyliert wurden. Die geringe Absorption im Bereich der H-Brückenbande deutet auf Reste von Methanolkolekülen hin, die entweder irreversibel über H-Brücken an Oberflächen-OH-Gruppen gebunden sind, was ich nicht für wahrscheinlich halte, oder die über starke koordinative Bindungen und zusätzlich über eine H-Brücke (Struktur b in Abb.68) an Siloxanbrücken gebunden sind und unter den gegebenen Versuchsbedingungen nicht desorbiert werden konnten. Die letztere Erklärung halte ich für zutreffender.

Die beiden Banden bei 2958 cm^{-1} und 2855 cm^{-1} werden der antisymmetrischen und der symmetrischen CH_3 -Streckschwingung von Methanol zugeordnet, das dissoziativ in der Form Si-O-CH_3 chemisorbiert ist (82).

In Abb.74 sind die Adsorptionsisothermen von t-BuOH an der bei 190°C mit Methanol modifizierten Siliziumdioxidoberfläche dargestellt. Die Abb. 72,73 zeigen die isostere Adsorptionswärme q_{st} bzw. die Adsorptionsentropie $-\Delta S^{\text{ads}}$, die aus den Adsorptionsisothermen berechnet wurden. Beide Kurven spalten nicht mehr in zwei Äste auf für verschiedene Adsorptionstemperaturen. Offensichtlich haben bei der hohen Reaktionstemperatur die Siloxanbrücken mit Methanol reagiert,

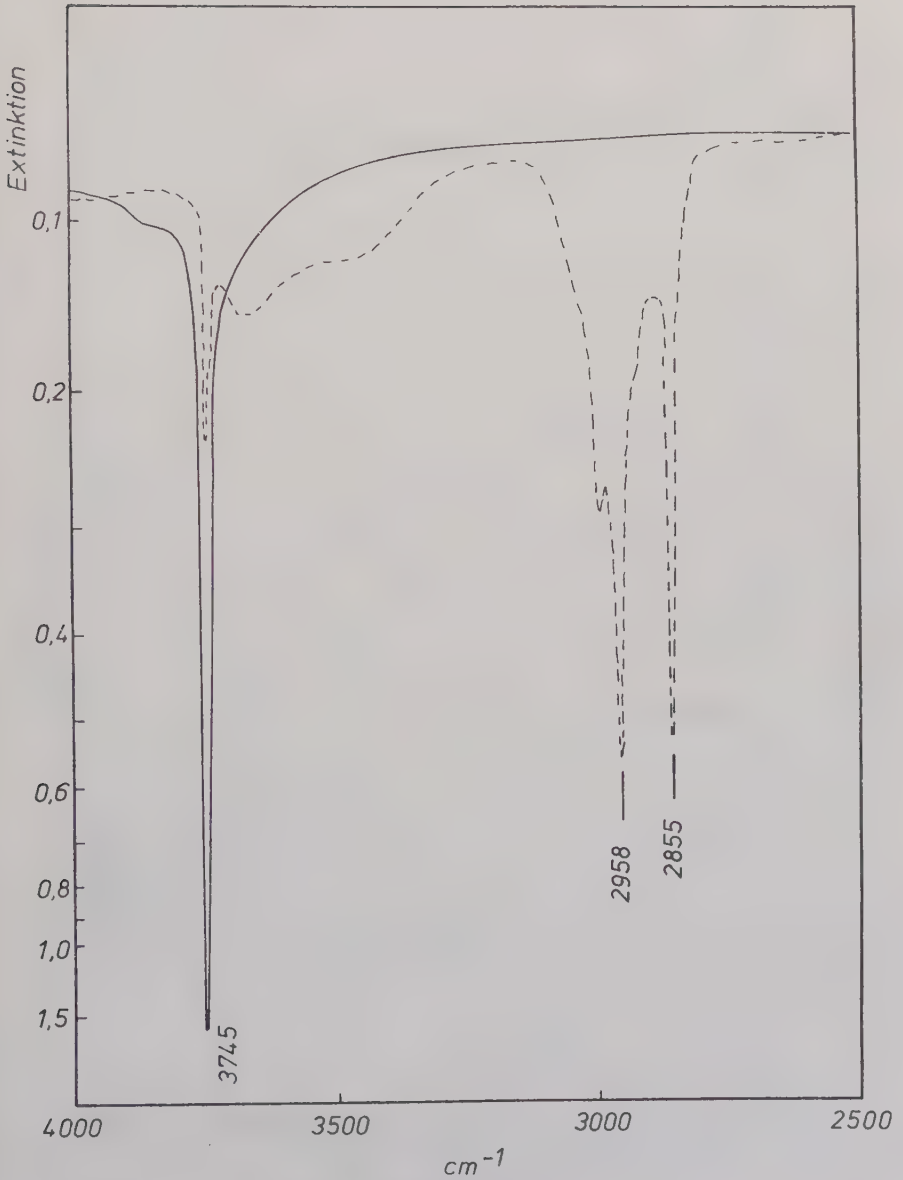


Abb.70: SiO₂-Preßling nach Ausheizen bei 700°C (—),
nach Reaktion mit Methanol bei 200°C (-----),

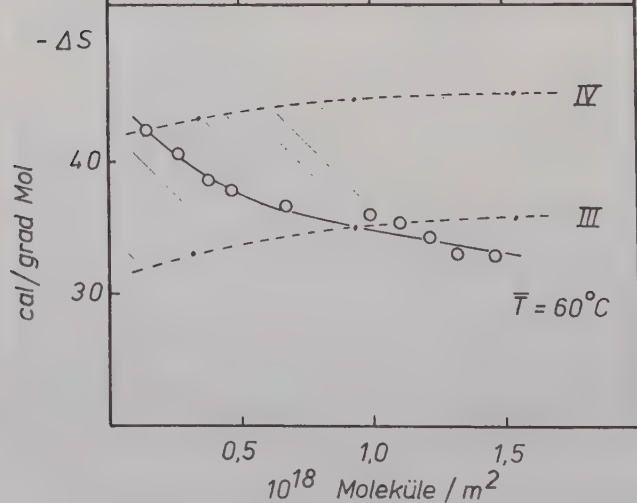
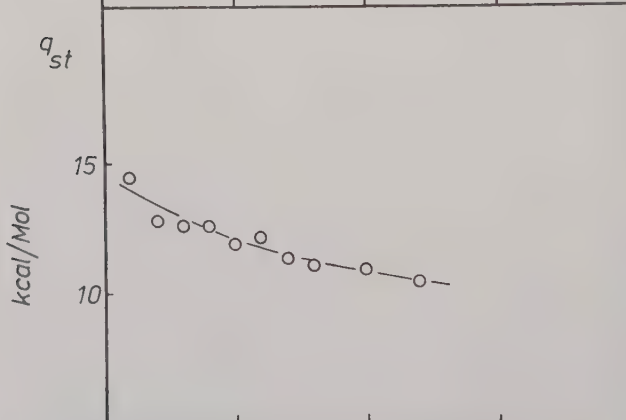
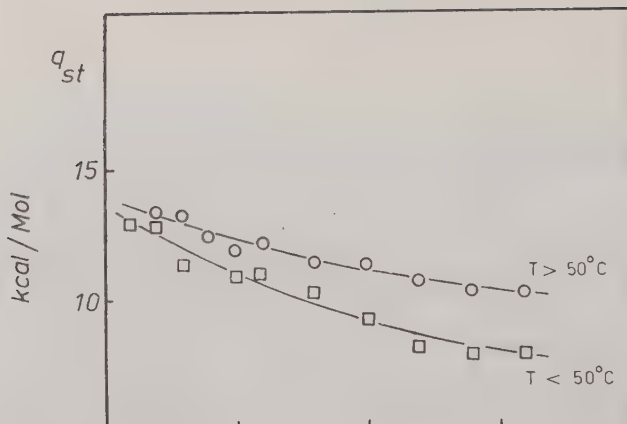


Abb. 71-73: Adsorptionswärmen und Adsorptionsentropien von t-BuOH an mit Methanol modifiziertem Siliziumdioxid.

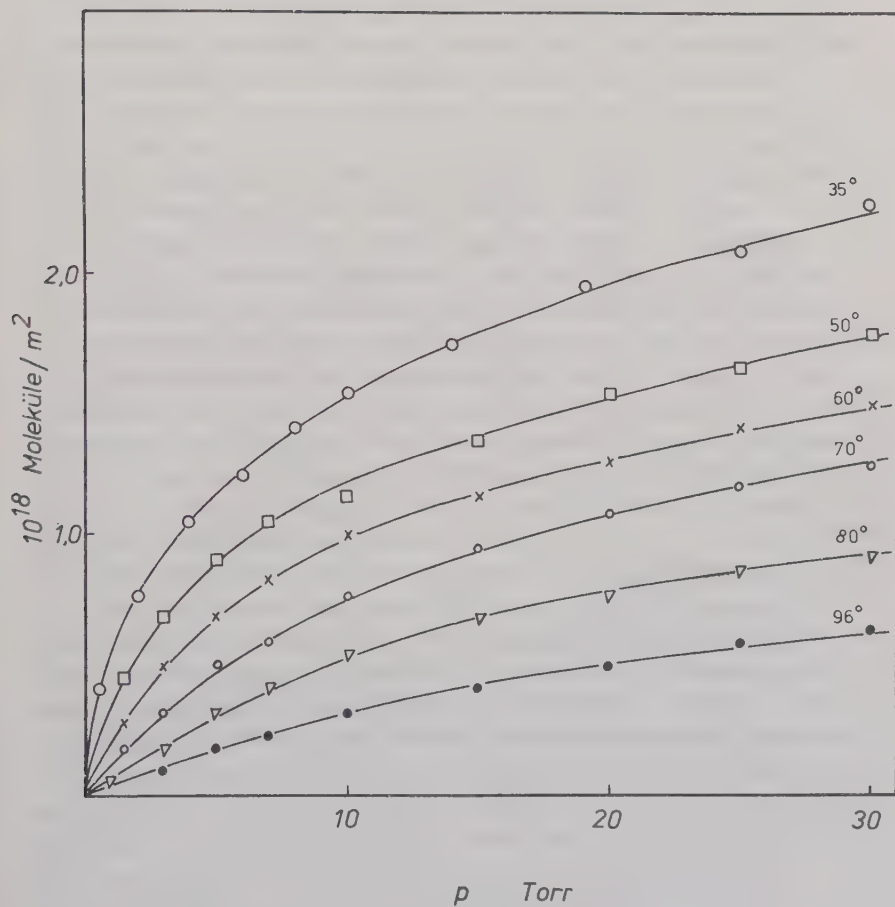


Abb.74: Adsorptionsisothermen von t-BuOH an mit Methanol bei 190°C umgesetztem Siliziumdioxid ($T_{\text{akt}}=700^{\circ}\text{C}$).

die bei höheren Adsorptionstemperaturen geöffnet werden und starke koordinative Bindungen zwischen Adsorptiv und Oberfläche ermöglichen. Die t-BuOH-Moleküle werden an den übriggebliebenen weniger reaktiven Siloxanbrücken über koordinative Bindungen adsorbiert. Die Abnahme der Werte von q_{st} mit der Belegung zeigt auch hier den typischen Verlauf von Adsorptionswärmen an einer energetisch heterogenen Oberfläche. Im vorliegenden Fall enthält die Oberfläche nur noch Siloxanbrücken, die bei Adsorption nicht mehr geöffnet werden können.

Die geringen Sättigungswerte der Adsorptionsisothermen in Abb.74 zeigen, daß an der Oberfläche nach der Vorbehandlung mit Methanol insgesamt weniger Adsorptionszentren vorhanden sind, als an einer nicht modifizierten Oberfläche.

Die Adsorptionsentropie in Abb.73 beginnt bei kleinen Belegungen im Bereich der lokalisierten Adsorption mit Verlust von zwei Rotationsfreiheitsgraden um die Drehachsen A und B (siehe 5.4.) und fällt mit zunehmender Belegung ab in den Bereich der mobilen Adsorption. Der schraffiert gezeichnete Bereich bezeichnet den Wertebereich für lokalisierte Adsorption mit den Grenzwerten nach der Definition in Abschnitt 5.4.. Der Verlauf der Adsorptionsentropie bedeutet, daß die adsorbierten Moleküle bei kleinen Belegungen durch koordinative Bindung an die Oberfläche gebunden sind und damit in ihrer Translation und Rotation stark gehindert sind. Mit steigender Belegung nimmt die Stärke der vorhandenen Zentren und damit die Stärke der Adsorptionswechselwirkung ab, so daß die Hinderung der Beweglichkeit der adsorbierten Moleküle reduziert wird.

10.2. IR-spektroskopische Untersuchungen im Grundschiw- ungsbereich

Versteht man die Adsorption an aprotonischen Zentren nach dem Modell in Abb.68 als Zwischenschritt der Alkoxylierung der Oberfläche von Siliziumdioxid durch Öffnen der Siloxanbrücken ($\text{Si-O-Si} + \text{ROH} \rightarrow \text{SiOH} + \text{SiOR}$), die bei den gewählten Versuchsbedingungen nicht vollständig abläuft, dann muß durch Erhöhung der Adsorptionstemperatur der vollständige Ablauf der Reaktion zu erreichen sein; dies ist z.B. bei Methanol wegen seiner höheren Reaktivität unter milderer Bedingungen möglich.

Zur Überprüfung dieser These wurde die Adsorptionstemperatur über den Temperaturbereich der gemessenen Adsorptionsisothermen hinaus erhöht. Die bei 200° , 500° , 700°C ausgeheizten Preßlinge wurden unter Sättigungsdampfdruck des jeweiligen Adsorptivs 19 Stunden lang bei erhöhter Temperatur behandelt. Anschließend wurde bei dieser Temperatur 3 Stunden desorbiert und im Spektrum überprüft, ob ein irreversibler Rest an der Oberfläche zurückgeblieben war, d.h. ob eine Oberflächenreaktion eingetreten war. Meßgröße dafür waren die CH-Streckschwingungsbanden.

Bereits bei 160°C Adsorptionstemperatur blieb bei Adsorption der beiden Alkohole nach der Desorption ein irreversibler Rest an der Oberfläche zurück. Abb.75 zeigt als Beispiel die Reaktion von 224TMP an der bei 700°C ausgeheizten Oberfläche. Die starke CH-Bande nach Desorption beweist, daß eine große Anzahl von Molekülen irreversibel an der Oberfläche gebunden ist. Das Verhalten der Silanolbande bei 3745 cm^{-1} deutet darauf hin, daß die Oberflächenreaktion zum überwiegenden Teil an den Siloxanbrücken und nicht an den Silanolgruppen stattgefunden hat. Bei vollem Sättigungsdampfdruck des Alkohols wird die Silanolbande durch Adsorption über H-Brückenbindung an die Silanolgruppen teilweise aufgebaut. Nach Desorption wird die Intensität der Silanolbande im Rahmen der Auswertegenauigkeit wiederhergestellt. Das be-

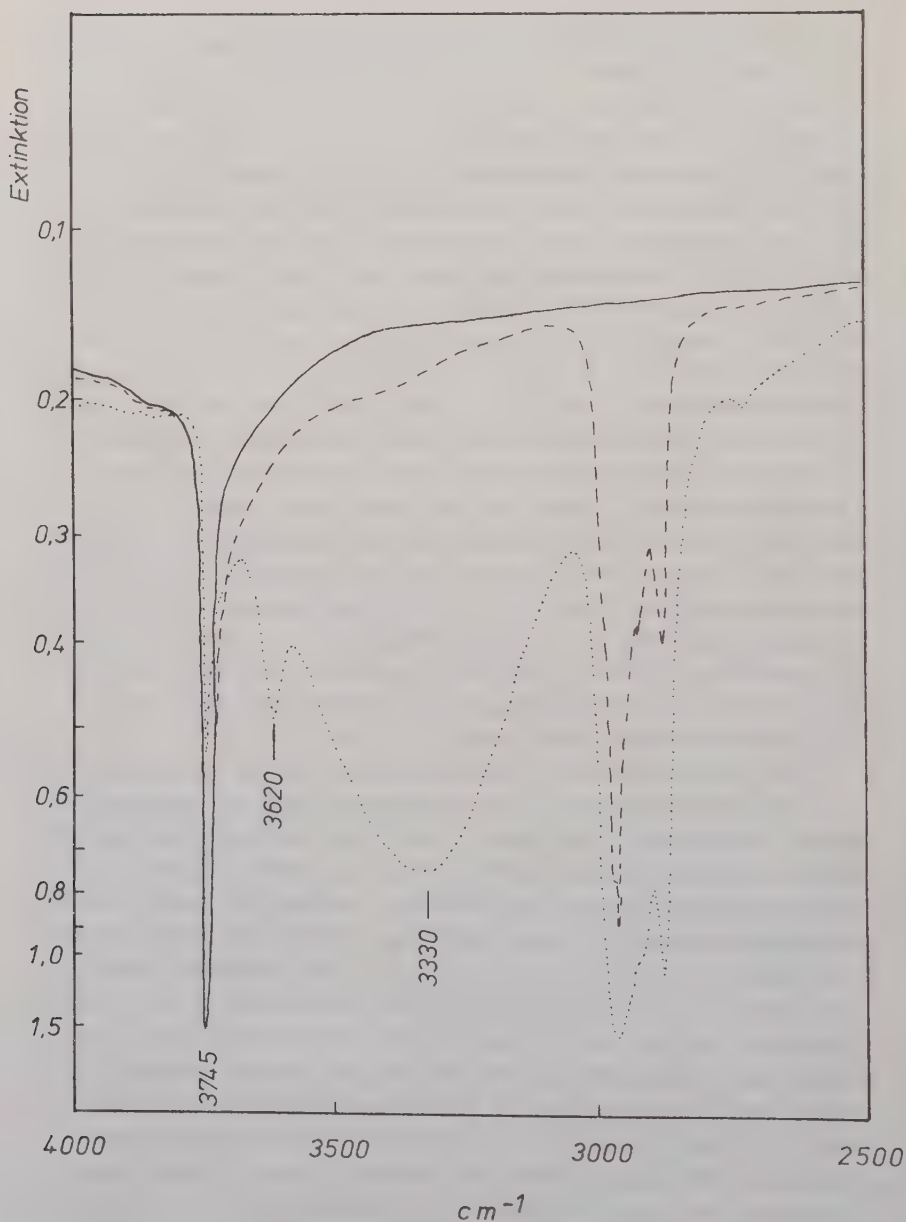


Abb.75: Adsorptionsspektren von 224TMP an SiO₂(700°C)
 — Untergrund, nach 19 h bei 160°C, p=2,5 Torr,
 ----- nach Desorption 3 h bei 160°C.

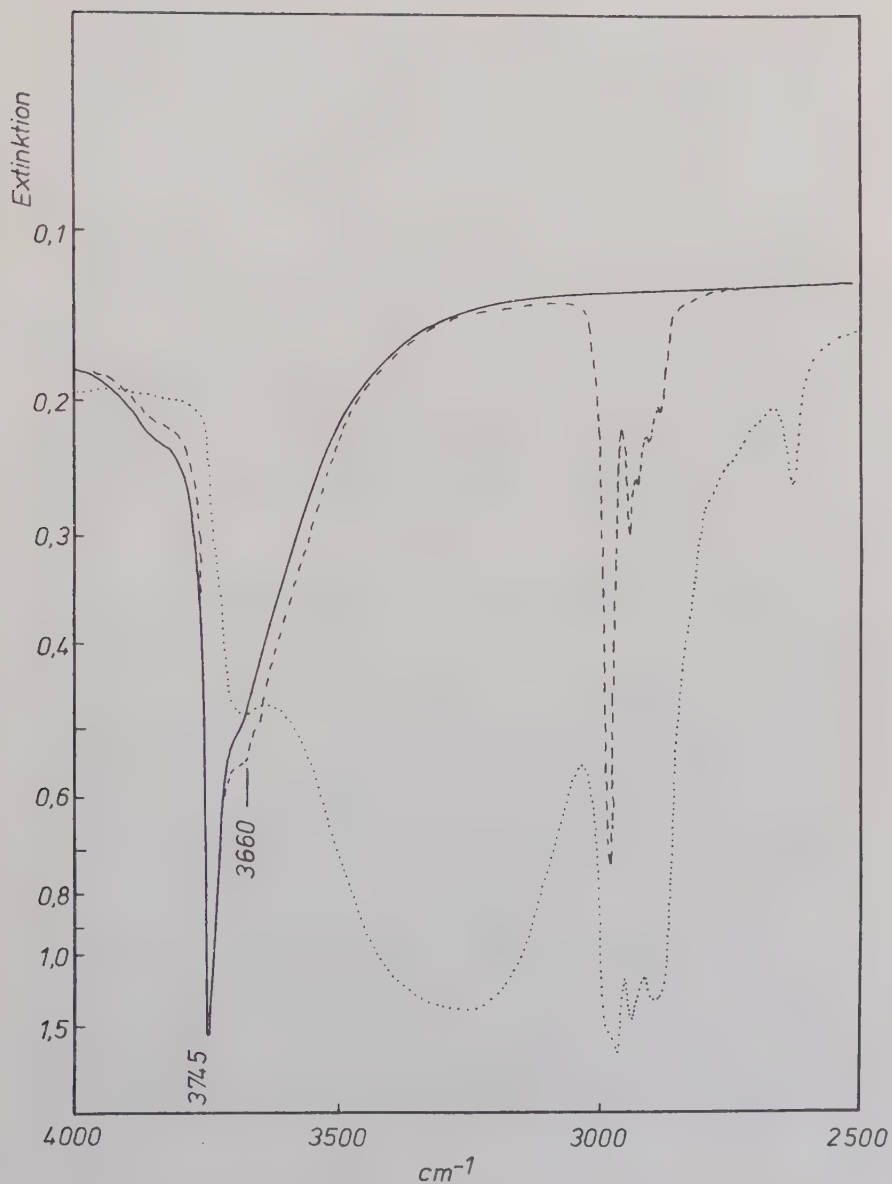


Abb.76: Adsorptionsspektren von DPÄ an SiO₂ (500°C)

— Untergrund; nach 19 h bei 350°C, p=140 Torr;
 ---- nach Desorption 3 h bei 350°C.

deutet offenbar, daß die reversibel adsorbierten Moleküle desorbiert worden sind und die irreversibel gebundenen Moleküle mit den Siloxanbrücken reagiert haben.

Betrachtet man das Verhalten der Silanolbande genauer mit 10-fach gespreiztem Wellenzahlenmaßstab, dann kann man erkennen, daß die Intensität der Silanolbande nach der Desorption geringfügig verändert wurde. Gleichzeitig hat sich das Maximum um ca. $3\text{--}5\text{ cm}^{-1}$ zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Dies bedeutet, daß neben der Reaktion mit den Siloxanbrücken auch ein kleiner Teil der Moleküle mit Silanolgruppen reagiert hat. Es ergibt sich somit ein geringer Abbau der Silanolbande anstatt einer Erhöhung der Intensität durch bei der Reaktion mit den Siloxanbrücken neu entstandene Oberflächen-OH-Gruppen. Die Verschiebung des Maximums weist auf diese neu entstandenen Silanolgruppen hin; diese Beobachtung ist vergleichbar mit den Ergebnissen von Morrow (20) bei der Wasseradsorption an Siliziumdioxid.

Bei der Adsorption von DPÄ an Siliziumdioxid tritt eine irreversible Veränderung erst nach Steigerung der Adsorptionstemperatur auf 350°C ein. In Abb.76 ist als Beispiel die Adsorption von DPÄ an einer bei 500°C ausgeheizten Probe dargestellt. Wie bei der Adsorption der beiden Alkohole bei erhöhter Temperatur wird die Intensität der Silanolbande bei 3745 cm^{-1} nach der Desorption trotz der irreversibel gebundenen Moleküle vollständig wiederhergestellt. Die Darstellung der Silanolbande im 10-fach gespreizten Wellenzahlenmaßstab bestätigt diese Ergebnisse. Eine Verschiebung tritt nicht auf. Offensichtlich hat auch der Äther mit der Oberfläche durch Öffnen der Siloxanbrücken reagiert.

Im Vergleich mit der Reaktionstemperatur der Alkohole liegt die Temperatur, die benötigt wird, um den Äther mit der Oberfläche reagieren zu lassen, wesentlich höher. Ursache dafür dürfte die geringere Reaktivität des Äthers sein, da zur Reaktion eine Alkylgruppe abgespalten werden muß und nicht nur ein Proton, wie bei den Alkoholen.

11. Schlußfolgerung

Aus den in den vorangegangenen Abschnitten besprochenen Meßergebnissen kann man folgende Schlußfolgerungen über die Adsorption der untersuchten Adsorptive an Siliziumdioxid ziehen:

1. Die beiden Alkohole werden nicht in polymeren Strukturen vor Erreichen der Monoschichtbelegung, wie in einer früheren Arbeit (1) gefordert, adsorbiert. Die zu beobachtende H-Brückenbande bei der Adsorption kann nur H-Brücken zwischen der Oberfläche und den Adsorptivmolekülen zugeschrieben werden.

2. Die ungewöhnlichen Ergebnisse der thermodynamischen Berechnungen können nur mit der Adsorption über koordinative Bindungen der Adsorptivmoleküle an aprotonische Zentren der Oberfläche (gespannte Siloxanbrücken) erklärt werden.

3. Die Adsorption an aprotonischen Zentren kann als stabile Zwischenstufe der Oberflächenalkylierungsreaktion durch Öffnen der Siloxanbrücken aufgefaßt werden.

Die Annahme der Adsorption an aprotonischen Zentren liegt nahe, da für die Oberflächenreaktionen mit primären und sekundären Alkoholen diese aprotonischen Zentren benutzt werden. Die frühere Annahme, daß Alkoholadsorption an Siliziumdioxid nur über H-Brücken an Silanolgruppen stattfindet, hat diesen Aspekt nicht beachtet. Bei der Reaktion der Oberfläche mit Methanol z.B. kann die in dem vorgeschlagenen Modell (Abb.68) gebildete Reaktionszwischenstufe nicht beobachtet werden, da sie sehr schnell durchlaufen wird. Unter den in dieser Arbeit gewählten Versuchsbedingungen bleibt diese Zwischenstufe jedoch erhalten.

4. Durch entsprechende Temperaturerhöhung erreichen auch die wenig reaktiven Adsorptive t-BuOH, 224TMP und DPÄ die Reaktionsendstufe der Oberflächenalkylierung durch Öffnen der Siloxanbrücken.

12. Zusammenfassung

Zur Untersuchung der Adsorptionsstruktur der sterisch gehinderten Alkohole *t*-BuOH und 224TMP und von DPÄ an Siliziumdioxid wurden drei verschiedene Meßmethoden benutzt:

1. Gravimetrie mit einer McBain-Adsorptionswaage,
2. IR-Spektroskopie im Grund- und Oberschwingungsbereich,
3. Dielektrische Verlustmessungen.

Die energetische Verteilung der Adsorptionszentren an der Siliziumdioxidoberfläche wurde durch die Vorbehandlungstemperatur von 200⁰, 500⁰, 700⁰C variiert.

Aus den gravimetrisch bestimmten Adsorptionsisothermen wurden die isostere Adsorptionswärme q_{st} und die integrale Änderung der Entropie bei der Adsorption $-\Delta S^{ads}$ berechnet. Die experimentell gewonnenen Werte von $-\Delta S^{ads}$ wurden mit aus Modellrechnungen erhaltenen Werten verglichen, um Aussagen über die Dynamik der adsorbierten Schicht machen zu können.

Die belegungsabhängige Darstellung der Adsorptionswärme q_{st} zeigt einen ungewöhnlichen Verlauf. Abhängig von Adsorptionstemperatur, Ausheiztemperatur der Probe und Art des adsorbierten Moleküls spaltet die Adsorptionswärme in zwei Äste auf. Für Adsorptionstemperaturen unter 70⁰C liegen die Werte von q_{st} im Durchschnitt bei 5-10 kcal/Mol. Bei Adsorptionstemperaturen über 70⁰C erreichen die Adsorptionswärmen Werte von 15 kcal/Mol und mehr.

Der Verlauf der Adsorptionsentropien $-\Delta S^{ads}$ gleicht dem der Adsorptionswärmen. Unterhalb 70⁰C Adsorptionstemperatur liegen die Werte von $-\Delta S^{ads}$ im Bereich mobiler Adsorption, oberhalb 70⁰C werden die Freiheitsgrade der Translation und der Rotation stärker gehindert.

Diese Ergebnisse lassen sich mit Adsorption über H-Brücken allein nicht mehr erklären, da die hohen Adsorptionswärmen über den Wert von maximal 3 H-Brücken pro Molekül hinausgehen. Auch der ungewöhnliche Verlauf von q_{st} und $-\Delta S^{ads}$ findet keine Erklärung, wenn man nur H-Brückenadsorption an-

nimmt. In einem erweiterten Modell wird die Adsorption an drei verschiedenen Zentrenarten vorgeschlagen:

1. an isolierten und geminalen Silanolgruppen,
2. an miteinander wechselwirkenden, bevorzugt vicinalen Silanolgruppen,
3. an aprotonischen Zentren, die durch Siliziumatome der Siloxanbrücken gebildet werden.

An den Zentren 1 und 2 werden die Moleküle über 1-2, in wenigen Fällen maximal mit 3 H-Brücken an die Oberfläche gebunden. An den aprotonischen Zentren findet die Adsorption über eine koordinative Bindung zwischen dem Sauerstoffatom des Adsorptivmoleküls und dem Siliziumatom der Siloxanbrücke statt. Diese Bindung liefert höhere Adsorptionswärmen, als die H-Brückenbindung und ist im wesentlichen für die hohen Werte von q_{st} verantwortlich.

Die Adsorption der Moleküle findet an allen Zentrenarten gleichzeitig statt. Die Verteilung der verschiedenen Adsorptionsformen wird beeinflusst durch die Ausheiztemperatur der Probe, die Adsorptionstemperatur und die Adsorptionseigenschaften des Adsorptivmoleküls.

Die Tendenz der Adsorptivmoleküle zur Bildung von polymeren Assoziaten wurde durch IR-Spektren in flüssiger Phase bei verschiedener Verdünnung in CCl_4 untersucht. Aus der Gestalt der H-Brückenbande kann man erkennen, daß t-BuOH polymere Assoziate bildet, 224TMP dagegen liegt nur in monomerer und dimerer Form vor. DPÄ kann ohnehin keine Dimerie durch H-Brücken bilden, wegen seiner fehlenden H-Brückendonatorfähigkeit.

Dieses Verhalten der Adsorptive in flüssiger Phase läßt sich nicht ohne weiteres auf die Verhältnisse in der adsorbierten Phase übertragen. Dort sind auch für t-BuOH keine Hinweise auf Clusterbildung, also polymere Aggregate, in der Gestalt der H-Brückenbande zu finden. Bei der Adsorption von 224TMP und DPÄ zeigen die Spektren ebenfalls keine Struktur der H-Brückenbande, die auf Cluster schließen ließe. Dies war aus den Flüssigkeitsspektren zu erwarten.

Die IR-Spektren der adsorbierten Systeme liefern nur Banden, die das Verhalten der OH-Gruppen von Oberfläche und Adsorptivmolekül anzeigen. Eine Bande, die die Adsorption an aprotischen Zentren direkt beweist, ist nicht erkennbar. Nur die quantitative Auswertung der Bandenintensitäten liefert dafür indirekte Hinweise. Unter den überprüften Korrelationen der verschiedenen Bandenintensitäten zeigt besonders die Darstellung des Abbaus der Höhe der Silanolbande bei 3745 cm^{-1} gegen die Höhe der CH-Bande, d.h. die Anzahl der bei der Adsorption gestörten Silanolgruppen in Abhängigkeit von der Anzahl der insgesamt adsorbierten Moleküle, durch den flachen Verlauf der Kurve bei kleinen Belegungen, daß neben den Oberflächen-OH-Gruppen auch noch andere Adsorptionszentren beteiligt sein müssen.

Die dielektrischen Verlustmessungen mußten bei vergleichsweise tiefen Temperaturen aus meßtechnischen Gründen durchgeführt werden. Sie sind daher mit den anderen Messungen nur bedingt vergleichbar. Aus der Zunahme der Relaxationszeiten mit der Ausheiztemperatur der Probe, d.h. mit steigender Anzahl von Siloxanbrücken und damit aprotischen Zentren an der Oberfläche, kann man schließen, daß die Bindungsstärke der Moleküle an die Oberfläche zunimmt und dadurch ihre Beweglichkeit gehindert wird. Ursache dafür sind nach dem erweiterten Adsorptionsmodell wieder die koordinativen Bindungen der Moleküle an aprotische Zentren.

Zur Überprüfung der These, daß die Adsorption an aprotischen Zentren für die hohen Adsorptionswärmen und Adsorptionsentropien bei Adsorptionstemperaturen über 70°C verantwortlich ist, wurden Adsorptionsisothermen von t-BuOH an einer mit Methanol bei erhöhter Temperatur umgesetzten Oberfläche aufgenommen. Durch die Behandlung mit Methanol waren an der SiO_2 -Oberfläche die Silanolgruppen und die sehr reaktiven Siloxanbrücken alkyliert und damit als Adsorptionszentren blockiert. Die aus den Adsorptionsisothermen berechnete Adsorptionswärme und Adsorptionsentropie liegt im Bereich der Werte für die Adsorption an nicht modifizierten Oberflächen bei Adsorptionstemperaturen über 70°C .

IR-spektroskopische Adsorptionsmessungen bei Temperaturen, die über die bei den anderen Messungen benutzten Adsorptionstemperaturen hinausgehen, zeigen, daß die Adsorption an aprotonischen Zentren als reversible Zwischenstufe der Oberflächenalkylierungsreaktion durch Öffnen der Siloxanbrücken aufgefaßt werden kann. Je nach Adsorptiv reagierten die Moleküle bei 160°C bzw. 350°C mit den Siloxanbrücken der Oberfläche.

Literaturverzeichnis

- (1) H.Jeziorowski, H.Knözinger, W.Meye, H.Müller,
Trans.Faraday Soc.I 69(1973)1744
- (2) M.J.Cruz, E.E.Stone, J.J.Fripiat, J.Phys.Chem.76(1972)3078
- (3) C.Sandorfy, Canad.J.Spectrosc.17(1972)24
- (4) A.N.Sidorov, Zhur.fiz.Khim.30(1956)955
- (5) M.M.Egorov, Kolloid Z.u.Z.Polymere 212(1966)126
- (6) A.N.Sidorov, Optik.Spektrosk.8(1960)806
- (7) L.Kubelková, Collect.Czech.Chem.Commun.37(1972)2853
- (8) A.V.Kiselev, Disc.Faraday Soc.52(1971)14
- (9) P.Fink und B.Camera, Z.Chem.12(1972)35
- (10) D.Kunath, Z.phys.Chem.(Leipzig) 249(1972)401
- (11) B.A.Morrow und A.Devi, Chem.Commun.(1971)1237
- (12) B.A.Morrow und A.Devi, J.Chem.Soc., Faraday Trans.I
68(1972)403
- (13) B.A.Morrow und I.A.Cody, J.Phys.Chem.77(1973)1465
- (14) B.A.Morrow und P.Ramamurthy, J.Phys.Chem.77(1973)3052
- (15) B.A.Morrow, J.Chem.Soc., Faraday Trans.I 70(1974)1527
- (16) B.A.Morrow und I.A.Cody, J.Chem.Soc., Faraday Trans.I
71(1975)1021
- (17) B.A.Morrow und I.A.Cody, J.Phys.Chem.79(1975)761
- (18) B.A.Morrow, I.A.Cody, L.S.M.Lee, J.Phys.Chem.79(1975)2405
- (19) B.A.Morrow und I.A.Cody, IR-Studies of Reactions on
Oxide Surfaces.V., J.Phys.Chem., in Druck
- (20) B.A.Morrow und I.A.Cody, IR-Studies of Reactions on
Oxid Surfaces.VI., J.Phys.Chem., in Druck
- (21) B.A.Morrow, I.A.Cody, L.S.M.Lee, IR-Studies of Reactions
on Oxid Surfaces.VII., J.Phys.Chem., in Druck
- (22) H.Jeziorowski, Dissertation, Universität München (1972)
- (23) H.Stolz, Diplomarbeit, Universität München (1967)
- (24) H.Knözinger, H.Stolz, H.Bühl, G.Clement, W.Meye,
Chemie-Ingenieur-Technik 42(1970)548
- (25) H.Krietenbrink, Diplomarbeit, Universität München (1974)
- (26) W.Meye, Dissertation, Universität München (1972)
- (27) H.Karge, persönliche Mitteilung

- (28) G.Kortüm, Reflexionsspektroskopie, Springer, Berlin (1969)
- (29) A.Visapää, Kemian Teollisuus 22(1965)487
- (30) P.D.Bartlett und A.Schneider, J.Am.Chem.Soc.
67(1945)141
- (31) H.P.Boehm, Angew.Chemie 78(1966)617
- (32) H.P.Boehm, Kolloid Z.u.Z.Polymere 227(1968)17
- (33) E.Borello, A.Zecchina, C.Morterra, J.Phys.Chem.
71(1967)2938
- (34) V.M.Bermudez, J.Phys.Chem.74(1970)4160
- (35) C.G.Armistead und J.A.Hockey, Trans.Faraday Soc.
63(1967)2549
- (36) K.Janßen, Dissertation, Universität München (1975)
- (37) H.P.Boehm, M.Schneider, F.Arendt, Z.Anorg.Allg.Chem.
320(1963)43
- (38) J.J.Fripiat und M.van Tongelen, J.Catal.5(1965)158
- (39) C.G.Armistead, A.J.Tyler, F.H.Hambleton, S.A.Mitchell,
J.A.Hockey, J.Phys.Chem.73(1969)3947
- (40) V.M.Bermudez, J.Phys.Chem.75(1971)3249
- (41) M.L.Hair und W.Hertl, J.Phys.Chem.73(1969)2372
- (42) J.B.Peri und A.L.Hensley, J.Phys.Chem.72(1968)2926
- (43) J.H.De Boer und J.M.Vleeskens, Proc.Kon.Ned.Akad.
Wetensch.B.61(1958)2
- (44) C.G.Armistead, A.J.Tyler, F.H.Hambleton, S.A.Mitchell,
J.A.Hockey, J.Phys.Chem.73(1969)3947
- (45) H.Knözinger, in "The Hydrogen Bond" III, North-Holland
Publishing Comp., Amsterdam (1976)
- (46) S.Ross und J.P.Olivier, "On Physical Adsorption",
Interscience Publishers, London (1964)
- (47) N.Davidson, "Statistical Mechanics", Mc Graw-Hill
Book Co., New York (1962)
- (48) T.L.Hill, Adv.Catal.4(1952)212
- (49) J.O.Halford, J.Chem.Phys.2(1934)694
- (50) P.H.Emmett und S.Brunauer, J.Am.Chem.Soc.59(1937)1553
- (51) S.Brunauer, P.H.Emmett, E.Teller, J.Am.Chem.Soc.60(1938)309
- (52) L.Pauling, "Natur der chemischen Bindung", Verlag
Chemie, Weinheim (1962)
- (53) T.L.Hill, J.Chem.Phys.17(1949)120, 520

- (54) H.Knözinger, Acta Chim.Venezolana 24 supl.2(1973)76
- (55) W.Brügel, "Einführung in die Ultrarotspektroskopie", Steinkopff, Darmstadt (1969)
- (56) L.H.Little, "Infrared Spectra of Adsorbed Species", Academic Press, London, New York (1966)
- (57) H.Arai, Y.Saito, Y.Yoneda, Bull.Chem.Soc.Japan 40(1967)731
- (58) M.L.Hair, "Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry", M.Dekker, New York (1967)
- (59) C.G.Armistead, A.J.Tyler, F.H.Hambleton, S.A.Mitchell, J.A.Hockey, J.Phys.Chem.73(1969)3947
- (60) L.Kubelková, P.Schürer, P.Jirš, Surface Sci.18(1969)245
- (61) Ya.V.Davydov, L.T.Zhuravlev, A.V.Kiselev, Zhur.Fiz.Khim. 38(1964)2047
- (62) L.J.Bellamy, "Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution", Steinkopff, Darmstadt (1966)
- (63) C.Sandorfy in "The Hydrogen Bond"II, North_Holland Publishing Comp., Amsterdam (1976)
- (64) C.Bourderon, J.Perón, C.Sandorfy, J.Phys.Chem.76(1972)869
- (65) M.Asselin und C.Sandorfy, J.Chem.Phys.52(1970)6130
- (66) J.Fruwert, G.Geisler, S.Sieber, Z.phys.Chem.(Leipzig) 241(1969)74
- (67) W.Ditter, P.Luck, Ber.Bunsenges.phys.Chem.73(1969)526
- (68) J.Barnes, H.E.Hallam, D.Jones, Proc.Roy.Soc.Lond.A.335(1973)97
- (69) R.M.Hammaker, R.M.Clegg, L.K.Patterson, P.L.Rider, S.L.Rock, J.Phys.Chem.72(1968)1837
- (70) A.N.Fletcher, C.Heller, J.Phys.Chem.71(1967)3742
- (71) G.Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure"II, Van Nostrand, New York (1945)
- (72) P.Debye, "Polar Molecules", Dover Publications Inc., New York (1929)
- (73) R.L. McIntosh, "Dielectric Behaviour of Physically Adsorbed Gases", Marcel Dekker, New York (1966)
- (74) G.Kämpf und H.W.Kohlschütter, Z.anorg.allg.Chem. 294(1958)10
- (75) H.Fröhlich, "Theory of Dielectrics", Oxford Univ.Press, New York (1949)
- (76) J.H. De Boer, "The Dynamical Character of Adsorption", Clarendon Press, Oxford (1968)

- (77) J.Frenkel, Z.Phys.26(1926)117
- (78) G.Ebert und G.Langhammer, Kolloid.Z.174(1961)5
- (79) K.Cole und R.Cole, J.Chem.Phys.9(1941)341
- (80) P.A.Sewell und A.M.Morgan, J.Am.Chem.Soc.52(1969)136
- (81) E.Borello,A.Zecchina,C.Morterra, Atti Accad.Sci. Torino A 98(1963/64)1139
- (82) M.J.D.Low und Y.Harano, J.Res.Inst.Catalysis Hokkaido Univ.16(1968)271
- (83) E.Borello,A.Zecchina,C.Morterra,G.Ghiotti, J.Phys.Chem.71(1967)2945
- (84) V.Ya.Davydov,A.V.Kiselev,V.I.Lygin, Russ.J.Phys.Chem. 37(1963)243
- (85) S.A.Mitchell, Chem.Ind. (1966)924
- (86) A.N.Fletcher, J.Phys.Chem.75(1971)1808
- (87) D.Hankins,J.W.Moskowitz,F.H.Stillinger, J.Chem.Phys. 53(1970)4544
- (88) G.Zundel, "Hydration and Intermolecular Interaction", Academic Press, New York (1969)
- (89) M.J.D.Low und N.Ramasubramanian, J.Phys.Chem.70(1966)2740
- (90) M.J.D.Low,N.Ramasubramanian,V.V.Subba Rao, J.Phys.Chem.71(1967)1726
- (91) I.D.Chapmann und M.L.Hair, Trans.Faraday Soc.61(1965)1507
- (92) N.W.Cant und L.H.Little, Canad.J.Chem.45(1967)3055
- (93) J.L.Bonardet und J.Fraissard, Ind.Chim.Belge 38(1973)370
- (94) G.Bliznakov und J.Polikarova, J.Catal.5(1966)18
- (95) V.J.Kvividze,R.A.Brants,V.F.Kiselev,G.M.Bliznakov, J.Catal.13(1969)255
- (96) D.Fiat,M.Folmann,U.Gurbatski, Proc.Roy.Soc.(London)A 260(1961)409
- (97) U.Feldman und M.Folman, Trans.Faraday Soc.60(1964)440
- (98) I.Lubezky,U.Folman,M.Folman, Trans.Faraday Soc.61(1965)940
- (99) J.Kunavicz, Trans.Faraday Soc.67(1971)848
- (100) R.J.Peglar,F.H.Hambleton,J.A.Hockey, J.Catal.20(1971)309
- (101) C.Clark-Monks und B.Ellis, J.Colloid Interface Sci. 44(1973)37
- (102) A.Weiß; persönliche Mitteilung

- (103) H.P.Boehm, Adv.Catalysis,16(1966)179
- (104) L.D.Beliakova und A.V.Kiselev, Dokl.Akad.Nauk.SSSR.
70(1950)441
- (105) R.S.McDonald, J.Phys.Chem.62(1958)1168
- (106) M.Bavarez und J.Bastick, J.Chem.Phys.66(1969)935
- (107) D.Kunath, Z.Chem.11(1971)471
- (108) G.Mertens und J.J.Fripiat, J.Colloid Interface Sci.
42(1973)169
- (109) F.H.Van Cauwelaert,F.Vermoortele,J.B.Uytterhoeven,
Disc.Faraday Soc.52(1971)66
- (110) V.Gutmann, Coord.Chem.Rev.15(1975)207
- (111) P.Horill und H.Noller, Z.phys.Chem.100(1976)155

Lebenslauf

- 4.6.1947 geboren in Roth/Nbg. als Sohn des
Dr.med.Theodor Stählin und seiner Ehefrau
Hildegard, geborene Schobert
- 1953-57 Besuch der Volksschule in Neuendettelsau
- 1957-66 Besuch des Johann-Sebastian-Bach Gymnasiums
in Windsbach, Abschluß mit dem Abitur am
19.Juli 1966
- 1.10.1966- Ableistung des Wehrdienstes bei der Bundes-
31.3.1968 wehr in Donauwörth, Ingolstadt und Passau
- SS 1968 Beginn des Physikstudiums an der Ludwig-
Maximilians-Universität in München
- 13.10.1970 Vordiplomprüfung in Physik
- Okt.1971- Diplomarbeit am Physikalisch-Chemischen
Jan.1973 Institut der Universität München
- 11.5.1973 Diplomhauptprüfung in Physik
- Juli 1973 Beginn der Doktorarbeit am Physikalisch-
Chemischen Institut der Universität München

